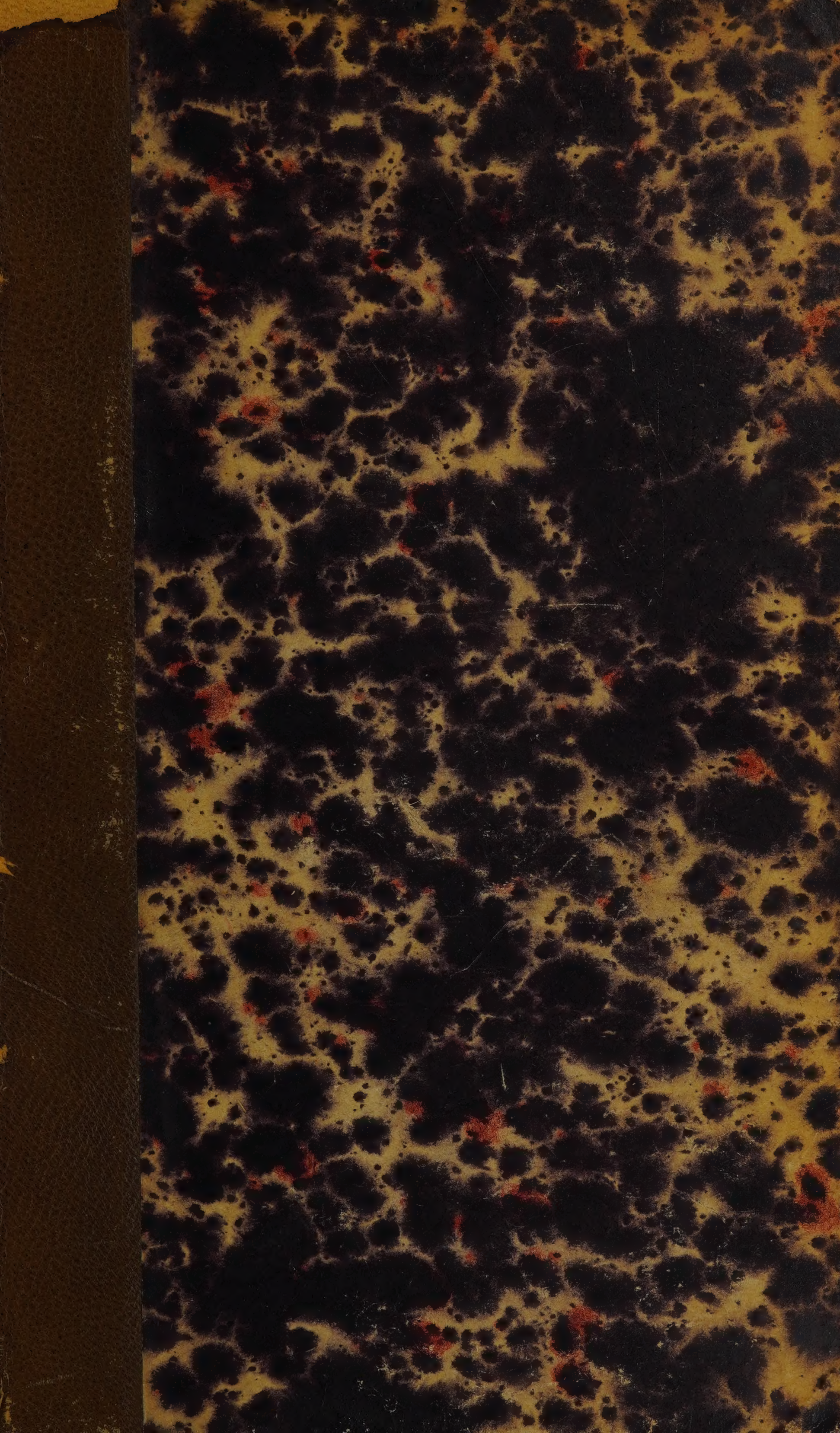
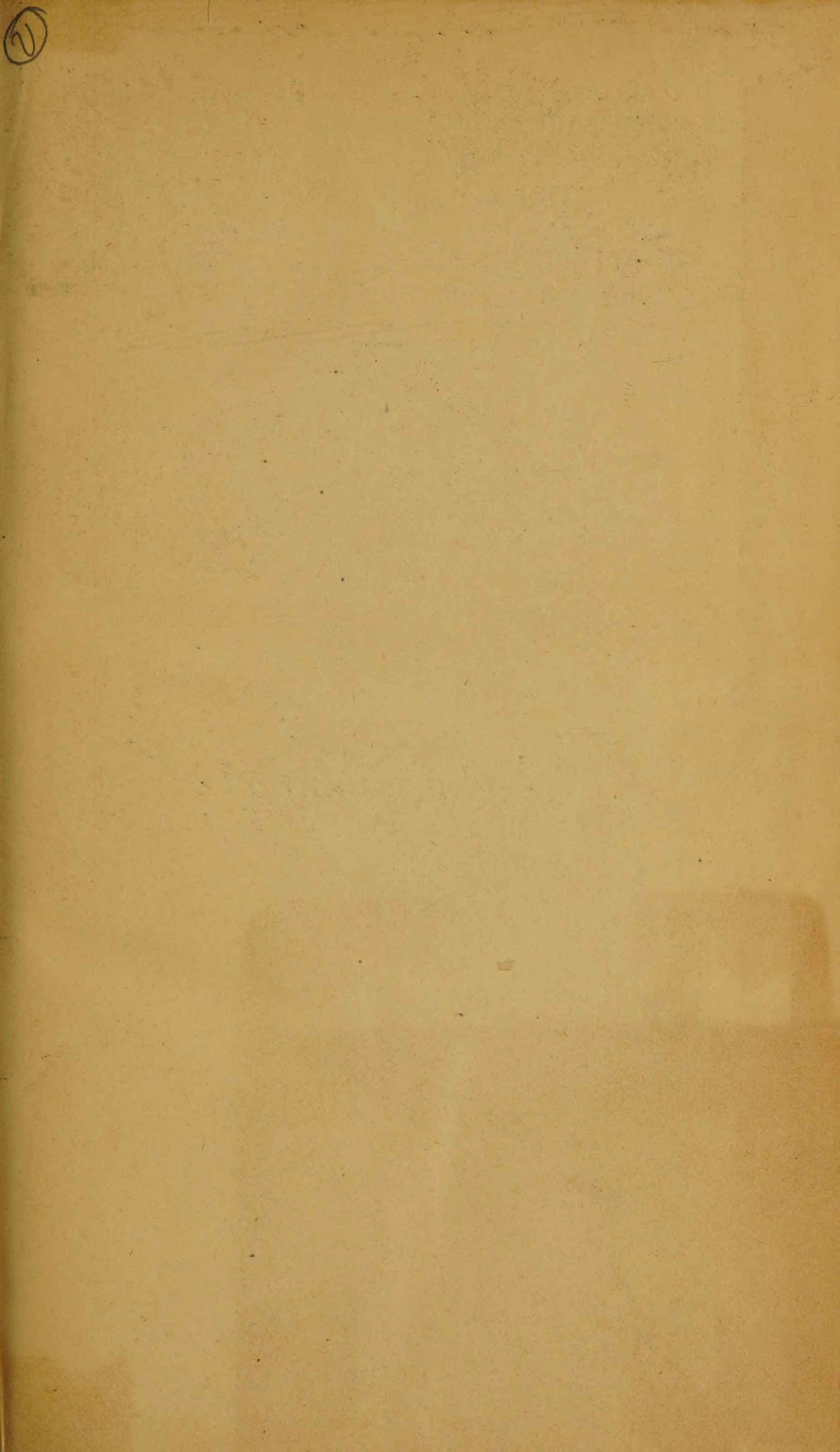
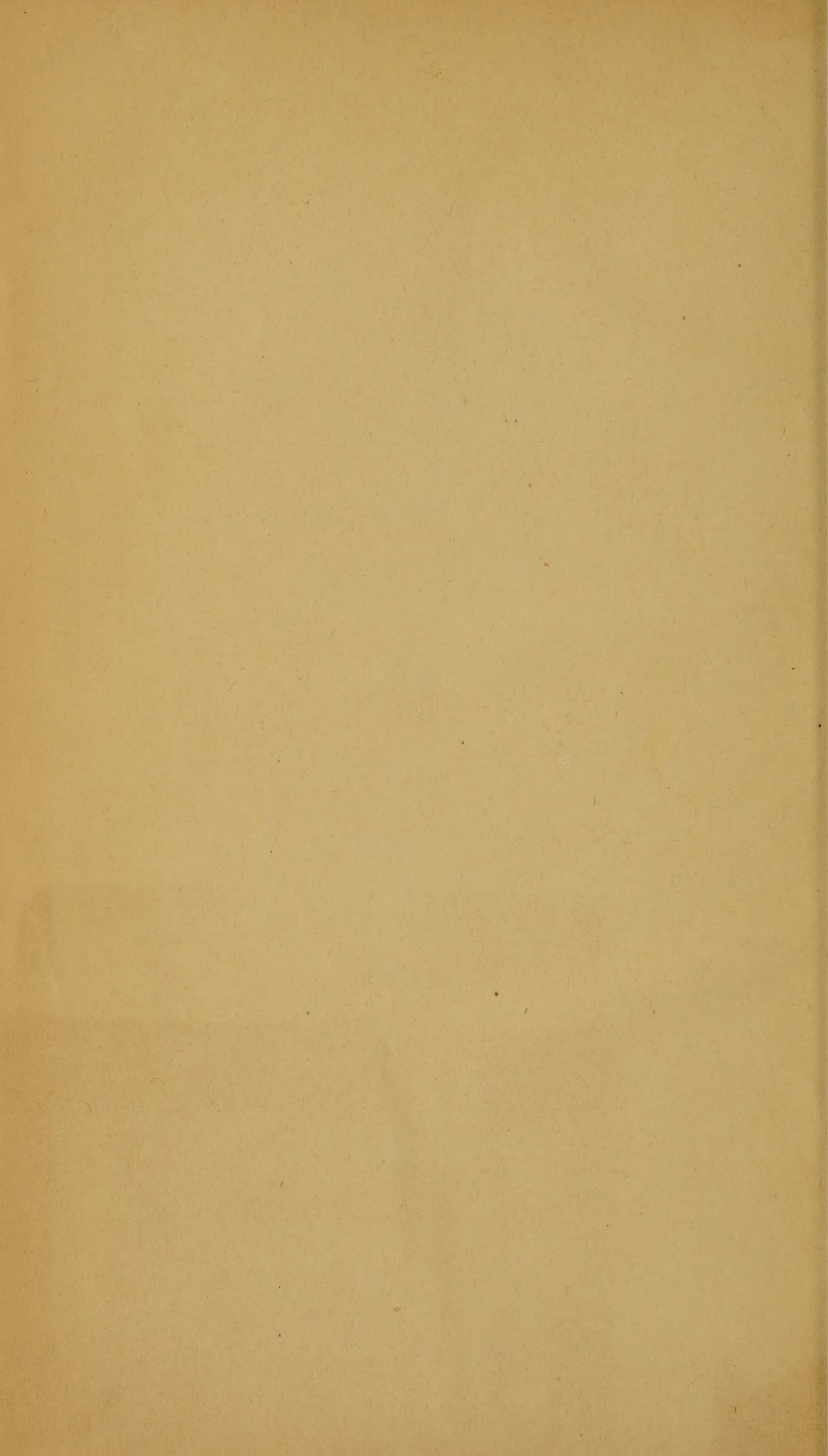
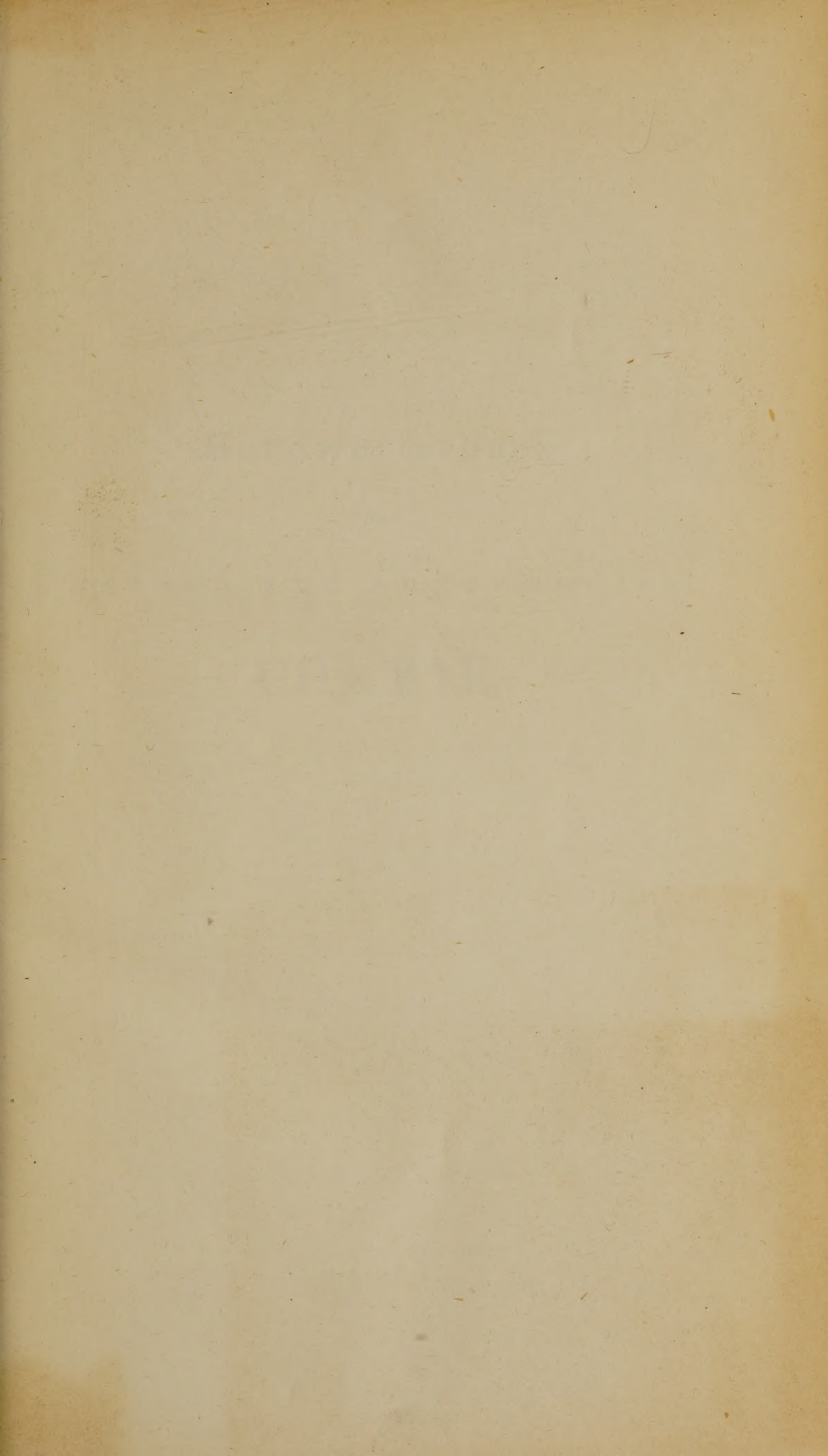
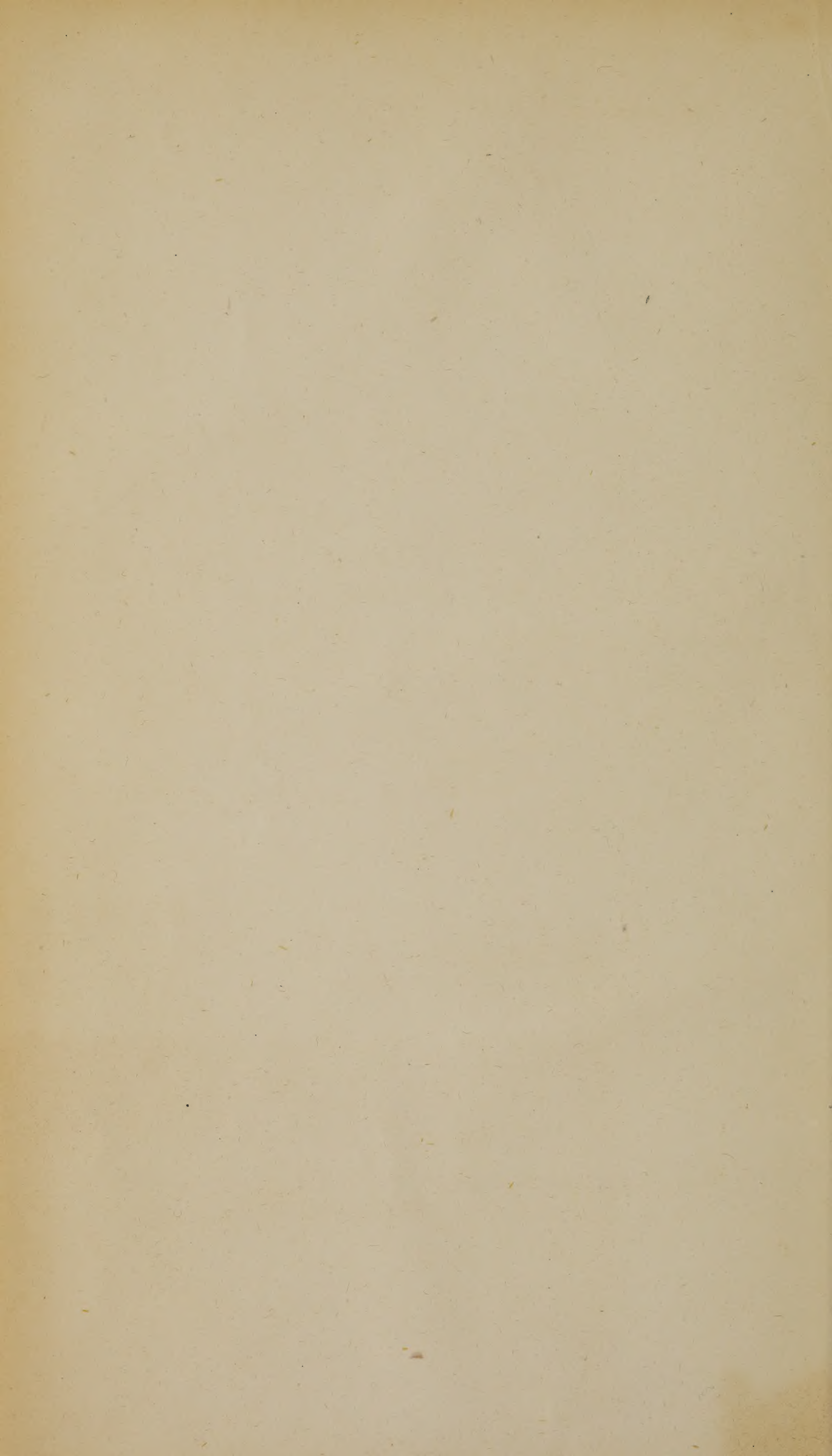










Handwörterbuch

der

reinen und angewandten

CHEMIE.

Handwörterbuch

der

reinen und angewandten

CHEMIE.

In Verbindung mit mehren Gelehrten

herausgegeben

von

Dr. J. Liebig, Dr. J. C. Poggendorff und Dr. Fr. Wöhler.

Redigirt

von

Dr. Hermann Kolbe.

Sechster Band.

Mit Kupfern und in den Text eingedruckten Holzschnitten.

Braunschweig,
Verlag, Druck und Papier von Friedrich Vieweg und Sohn.
1854.

P.

Paarung s. gepaarte Verbindungen.

Packfong syn. mit Neusilber.

Paläo-Mineralien s. Paramorphose.

Palagonit (von dem Städtchen Palagonia in Sicilien) benannte Sartorius v. Waltershausen ein Mineral, welches den vorwaltenden Bestandtheil des Palagonittuffes bildet. Spätere Untersuchungen desselben Forschers zeigten, dass die Palagonittuffe verschiedener Gegenden nicht selten Palagonite von verschiedener Zusammensetzung enthalten. So weit die bisher angestellten Untersuchungen reichen, lassen sich hauptsächlich folgende zwei Palagonitgruppen unterscheiden.

Erste Gruppe.

(1) $3\,RO.2\,SiO_3 + 2\,(\overline{R}O_3.SiO_3) + 3\,\overline{H}O$
(2) $3\,RO.2\,SiO_3 + 2\,(\overline{R}O_3.SiO_3) + 6\,\overline{H}O$
(3) $3\,RO.2\,SiO_3 + 2\,(\overline{R}O_3.SiO_3) + 9\,\overline{H}O$
(4) $3\,RO.2\,SiO_3 + 2\,(\overline{R}O_3.SiO_3) + 12\,\overline{H}O$

Zweite Gruppe.

(5) $RO.SiO_3 + \overline{R}O_3.SiO_3 + 3\,\overline{H}O$
(6) $RO.SiO_3 + \overline{R}O_3.SiO_3 + 4\,\overline{H}O$
(7) $2\,RO.SiO_3 + \overline{R}O_3.SiO_3 + 5\,\overline{H}O$

In diesen Verbindungen besteht RO aus CaO, MgO, NaO, KO und $\overline{R}O_3$ aus $\overline{Fe}O_3$ und $\overline{Al}O_3$. Der Palagonit (1) findet sich bei Aci Castello in Sicilien; der Palagonit (2) auf Island; der Palagonit (3) in grosser Verbreitung auf Island, sowie auch bei Palagonia (Val di Noto) und Aci Castello in Sicilien; der Palagonit (4) auf den Galopagosinseln; der Palagonit (5) — von Sartorius v. Waltershausen Korit benannt —, der Palagonit (6) — Hyblit — und der Palagonit (7) — Notit — sämmtlich bei Palagonia in Sicilien. Die angeführten chemischen Formeln leitete Sart. v. Waltershausen aus den von ihm angestellten Analysen dieser Mineralien ab. Der Palagonit (3) wurde auch von Bunsen analysirt. — Die Palagonite sind

meist von brauner Farbe in verschiedenen Nüancen, wie schwärzlich-, röthlich-, gelblichbraun, mitunter auch bräunlichgelb bis weingelb; mehr oder weniger durchscheinend, meist nur kantendurchscheinend (zuweilen mit blutrother Farbe). Sie besitzen in der Regel einen gelben Strich, sind fett- bis glasglänzend, und erinnern durch ihren harzähnlichen Habitus an Pechstein. Von diesem unterscheiden sie sich durch ihre bedeutend geringere, zwischen der des Flussspath und Apatit liegenden Härte Specif. Gew. = 2,4 — 2,6, auch wohl noch ausserhalb dieser Gränzen. — Alle Palagonite werden von Salzsäure, selbst verdünnter, leicht und vollständig aufgeschlossen. — Nach Sart. v. Waltershausen sind die Palagonittuffe — welche, ausser an den genannten Fundorten, noch in manchen anderen vulcanischen Gegenden vorkommen dürften — aus gewöhnlichen vulcanischen Aschen (Tuffen) dadurch gebildet worden, dass sich letztere während langer Zeiträume unter dem Meere abgelagert befanden. Die vulcanischen Aschen, aus zerstäubten vulcanischen Gebirgsarten (Feldspath, Augit, Olivin, Magneteisen) bestehend, und dabei grössere vulcanische Auswürflinge (sogenannte Bomben) einschliessend, wurden durch fortdauernde Einwirkung des Meerwassers allmälig zersetzt. Aus den Bestandtheilen der vorzugsweise leicht zersetzbaren (basischen) Feldspäthe solcher pulverförmiger Massen, aus dem Eisenoxyd des Magneteisens und aus dem Magnesiagehalt des Meerwassers entstanden jene wasserhaltigen Silicate, die Palagonite, und bildeten mit den Zersetzungsresten und den gedachten, weniger leicht zersetzbaren Einschlüssen der Aschen die Palagonittuffe, welche ausserdem in mehreren Gegenden zahlreiche Reste tertiärer Conchylien bei sich führen. Durch langsame (säculare) oder spontane Hebung wurden darauf Schichtglieder dieser Tuffe über den Meeresspiegel erhoben, und in dieser Weise und Gestalt der Beobachtung blossgelegt. So wenig sich gegen einen solchen Bildungshergang im Allgemeinen etwas einwenden lassen dürfte, so scheint doch der sehr beträchtliche Eisenoxyd-Gehalt der Palagonite kaum damit in Einklang zu bringen zu seyn. Die durch mehrfache Thatsachen erwiesene (von der Zersetzung abgestorbener Organismen herrührende) reducirende Eigenschaft des Meerwassers kann schwerlich die Bildung eines so eisenoxydreichen, und dabei keine Spur von Eisenoxydul enthaltenden Silicates zugelassen haben. Wenn daher auch anzunehmen ist, dass die Palagonittuffe ursprünglich unter dem Meere abgesetzte, durch Einwirkung des Meerwassers veränderte und später durch Hebung trocken gelegte vulcanische Tuffschichten seyen, so müssen wir doch zugleich erkennen, dass diese Tuffschichten nach ihrer Trockenlegung einer zweiten — oxydirenden — Veränderung, durch atmosphärische Einwirkung, unterlegen haben. Was wir also jetzt als Palagonit bezeichnen, dürfte als das Product eines zwiefachen metamorphischen Processes zu betrachten, der ursprüngliche — eisenoxydulhaltige — Palagonit aber: nur unter dem Meere zu suchen seyn. Ausführliche Nachweisungen über die Palagonite und Palagonittuffe findet man in Sartorius v. Waltershausen's Werk über die vulcanischen Gesteine in Sicilien und Island und ihre submarine Umbildung; ferner in zwei Abhandlungen Bunsen's in Annal. d. Chem. u. Pharm. LXI, S. 265 und in Annalen der Physik Bd. 83, S. 219 (s. Rammelsberg's Handwörterbuch, Supplem. 5, S. 185 — 186). *Th. S.*

Palladamin, Palladdiamin s. Palladiumbasen.

Palladium[1]. Einfacher, zu den Schwermetallen gezählter Körper. Wurde 1803 von Wollaston entdeckt, später aber, hinsichtlich seiner Verbindungen, von Berzelius genauer untersucht. Chemisches Zeichen: Pd. Atomgewicht: 665,477 (Berzelius).

Das Palladium findet sich gediegen in einzelnen Körnern, gemengt mit den Körnern des brasilianischen Platinerzes, sowie auch als Legirung im Platinerze von Peru und vom Ural. In viel grösserer Menge kommt dieses Metall jedoch vor, legirt mit Gold, im Goldsande von Zacotinga und Condonga in Brasilien, worin dasselbe bis zu 5 — 6 Proc. enthalten ist; ferner in dem Oro pudre von Porpez in Südamerika, einer Legirung von Gold, Palladium (10 Proc.) und wenig Silber. Nach Zinken kommt es auch mit Selen am Harz vor.

Das Verfahren zur Darstellung des Palladiums ist verschieden, je nachdem man das Metall aus dem Platinsande oder aus dem Goldstaube gewinnen will. Im ersteren Falle löst man den Platinsand in Königswasser, neutralisirt, nach Wollaston, die freie Säure und schlägt durch Zusatz von Cyanquecksilber das Palladium in gelblichweissen Flocken von Cyanpalladium nieder, welches letztere durch Glühen in metallisches Palladium verwandelt wird. Nach Vauquelin verdünnt man die Lösung in Königswasser mit der zehnfachen Menge Wassers, schlägt den grössten Theil des Platins durch Salmiak als Platinsalmiak, und aus dem Filtrate die übrigen Metalle durch Eisenblech, als ein schwarzes Pulver (Red) nieder. Die durch das Eisen ausgeschiedenen Metalle werden in Königswasser wieder aufgelöst. Die überschüssige Säure wird langsam verdampft und darauf mittelst Cyanquecksilber das Palladium als Cyanpalladium gefällt, aus dem man durch Glühen reines Palladium erhält.

Nach einem ausführlicheren Verfahren von Berzelius wird der Platinsand, nachdem er auf mechanischem Wege von fremden Körnern möglichst befreit worden ist, in Königswasser gelöst, das Osmium theils als Osmiumsäure verflüchtigt, theils als Schwefelosmium niedergeschlagen, das Filtrat mit der doppelten Menge Weingeist von 0,833 specif. Gewicht, und dann so lange mit einer gesättigten wässerigen Lösung von Chlorkalium versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht. Dieser enthält neben Chlorplatin - Chlorkalium und Chloriridium - Chlorkalium nur sehr geringe Mengen der entsprechenden Doppelsalze von Palladium nebst Rhodium. Das weingeistige Filtrat, welches hauptsächlich Palladium, Rhodium, Eisen und Kupfer enthält, sättigt man mit Schwefelwasserstoffgas und lässt das Ganze 12 Stunden an einem warmen Orte in einer wohlverschlossenen Flasche stehen. Der entstehende Niederschlag, bestehend aus Schwefelpalladium, Schwefelrhodium, Schwefelkupfer und möglicher Weise einer geringen Menge Schwefeliridium, wird, noch feucht, in einem Platintiegel so lange geröstet, als noch eine Entwickelung von schwefliger Säure bemerkbar ist, und die geröstete Masse darauf mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure ausgezogen, wo-

---

[1]) Literatur: Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. XXXIX, S. 110; Bd. XL, S. 290; Bd. XLIX, S. 236; Bd. LXIV, S. 260. — Jahresbericht von Liebig und Kopp für $18^{47}/_{48}$, S. 485. — Gmelin's Handbuch der Chem. Bd. III, S. 771.

durch man Palladium und Kupfer in Lösung erhält. Durch Abdampfen derselben mit Chlorkalium und Salpetersäure erhält man eine dunkle Masse, aus welcher Weingeist von 0,833 specif. Gewicht freies Chlorkalium und das Chlorkupfer-Chlorkalium nur mit einer Spur von durch Cyanquecksilber zu fällendem Palladium löst, während der bei weitem grössere Theil des Chlorpalladium-Chlorkaliums ungelöst bleibt. Dieses wird mit Weingeist ausgewaschen, in Wasser gelöst, durch Cyanquecksilber gefällt und geglüht.

Nach Döbereiner und Weiss fällt man aus der salpetersalzsauren Lösung des Platinsandes alle vorhandenen Metalle, mit Ausnahme des Platinoxyds, durch Kalkmilch im Ueberschusse; im Filtrate befindet sich jedoch neben dem Platin noch etwas Palladium, welches dadurch gewonnen wird, dass man beide Metalle an einem warmen Orte durch Zink niederschlägt, das Palladium durch chlorfreie Salpetersäure auszieht, die Lösung durch kohlensaures Natron vollständig neutralisirt und mit Cyanquecksilber fällt. Den durch Kalk erhaltenen Niederschlag löst man, noch feucht, in Chlorwasserstoffsäure, neutralisirt die Lösung fast vollständig mit kohlensaurem Natron und fällt mit Cyanquecksilber das Cyanpalladium und Cyankupfer. Der Niederschlag wird nach dem Auswaschen geglüht und in Salpetersäure gelöst, die Lösung mit kohlensaurem Natron beinahe neutralisirt und mit ameisensaurem Kali und etwas Essigsäure erhitzt. Mit dem Zusetzen von ameisensaurem Kali muss man so lange fortfahren, als noch Kohlensäureentwickelung dadurch veranlasst wird. Das Palladium scheidet sich dann in grossen, glänzenden Blättern ab, während das Kupfer gelöst bleibt.

Zur Gewinnung des Palladiums aus dem brasilianischen Goldstaube schlägt Cock folgendes Verfahren vor: Man schmilzt den Goldstaub mit seinem gleichen Gewichte Silber und einer gewissen Menge Salpeter, um alle erdigen Theile und die unedlen Metalle, als Schlacke, zu entfernen, giesst die Legirung in Stangen, schmilzt dieselben im Graphittiegel noch mit gleich viel Silber unter Umrühren zusammen, so dass das Gold der Legirung den vierten Theil ihres Gewichts ausmacht. Hierauf körnt man die Legirung sehr fein, indem man dieselbe durch ein eisernes Sieb in Wasser giesst. Nachdem dieselbe nun so für den Scheidungsprocess vorbereitet ist, erwärmt man die feinen Körner mit einer durch ihr gleiches Gewicht Wasser verdünnten Salpetersäure in einer Porzellanschale, so lange eine Einwirkung erfolgt, giesst ab und kocht das rückständige Gold, dessen Menge ungefähr $^2/_5$ der angewandten Körner beträgt, noch 2 Stunden lang mit starker Salpetersäure aus, worauf es mit heissem Wasser gewaschen, getrocknet und eingeschmolzen wird. Aus der auf diese Weise erhaltenen Lösung von salpetersaurem Silber- und Palladiumoxyd fällt man das Silber durch Kochsalzlösung und schlägt aus dem Palladium und Kupfer haltenden Filtrate in hölzernen Gefässen beide Metalle durch Zink nieder, löst das schwarze Pulver in Salpetersäure und übersättigt die Lösung mit Ammoniak, wodurch die Oxyde des Palladiums zuerst gefällt und dann wieder gelöst werden, während die Oxyde des Platins, Eisens und Bleis ungelöst bleiben. Zu der klaren, ammoniakalischen Lösung wird Chlorwasserstoffsäure im Ueberschuss hinzugefügt, wodurch sich das meiste Palladium als gelber Palladiumsalmiak niederschlägt, welcher, nach dem Waschen mit kaltem Wasser, durch Glühen in reines Palladium verwandelt wird.

Aus der chlorwasserstoffsauren Lösung lässt sich durch Eisen der noch übrige Theil des Palladiums, nebst sämmtlichem Kupfer fällen.

Das Palladium steht an Glanz und Farbe in der Mitte zwischen dem Silber und Platin und ist etwas dunkler als letzteres. Fein vertheiltes Palladium, in Wasser schwebend, lässt das Licht mit blutrother Farbe durchfallen. Es krystallisirt, nach G. Rose, in sechsseitigen Tafeln, welche eine deutliche Spaltbarkeit parallel den Endflächen zeigen. Die Krystalle sind fast mikroskopisch, weiss und stark glänzend, auf den Blättchen von gediegenem Golde aufgewachsen. Das gediegene Palladium aus Brasilien zeigt faseriges Gefüge und lässt sich dadurch von den beigemengten Platinkörnern unterscheiden und auslesen. — Das durch Glühen von Cyanpalladium oder Palladiumsalmiak erhaltene Palladium bildet eine graue, schwammige Masse. — Es besitzt die Härte des Platins; sein specif. Gewicht ist 11,3 bis 11,8. Es ist dehnbar und fast so schwer schmelzbar wie Platin; im kräftigsten Essenfeuer kommt es zur beginnenden Schmelzung; vor dem Knallgasgebläse wird es vollkommen flüssig. Bei Weissglühhitze lässt es sich schweissen und schmieden. Seine Geschmeidigkeit ist so gross, dass es sich leicht in dünne Blätter auswalzen und zu Draht ausziehen lässt.

Um das durch Glühen von Cyanpalladium oder Palladiumsalmiak erhaltene, feinvertheilte, schwammige Palladium schmiedbar zu machen, hat man dasselbe entweder im Sauerstoffgasgebläse zu schmelzen, oder folgendem Verfahren zu unterwerfen: Durch Zusammenschmelzen mit Schwefel bereitet man sich Schwefelpalladium, welches man zur vollständigen Reinigung mit Borax und etwas Salpeter in einem offenen Tiegel schmilzt; die geschmolzene Masse nimmt man aus dem Tiegel und setzt sie auf einem Backstein einer schwachen Rothglühhitze aus, wobei sie teigartige Consistenz annimmt und zu einem flachen Kuchen gedrückt werden kann. Dieses Rösten, bei welchem der Schwefel langsam als schweflige Säure entweicht, wird bei schwacher Glühhitze so lange fortgesetzt, bis der Kuchen eine schwammige Oberfläche erhält, worauf man denselben vollkommen erkalten lässt und dann durch gelindes Hämmern verdichtet. Das Rösten, Erkaltenlassen und gelinde Hämmern, wozu grosse Ausdauer und Sorgfalt erfordert wird, weil der Kuchen zu Anfang starke Schläge nicht erträgt, wiederholt man so lange, bis er fest und platt genug gehämmert ist, um in einem Walzwerk zu Blech von beliebiger Dünne gestreckt zu werden. Doch bleibt dieses immer noch etwas spröde, besonders in der Hitze, wahrscheinlich von einem geringen Gehalt an zurückgebliebenem Schwefel (Wollaston). — Auch nach der zur Verdichtung des Platinmohrs angewandten Methode, vermittelst starken Druckes, lässt sich das Palladium schmiedbar machen.

Das Palladium verbindet sich nicht direct mit Sauerstoff, wohl aber beim Schmelzen mit Kali oder noch besser mit Salpeter, jedoch viel schwieriger als Iridium, Osmium und Rhodium. Erhitzt man das Palladium bei Luftzutritt bis zum anfangenden Glühen, so läuft es blau an; diese Veränderung erstreckt sich indessen nur auf die Oberfläche, und das Metall nimmt dadurch nicht wahrnehmbar an Gewicht zu. Wird es noch stärker erhitzt, und darauf schnell abgekühlt, so erhält es seinen Metallglanz wieder. — Durch starkes Erhitzen mit Salpetersäure, besonders wenn dieselbe salpetrige Säure enthält, wird das Pal-

ladium, wiewohl schwierig, aufgelöst. Die Auflösung enthält Palladiumoxydul, und hat eine ähnliche, jedoch weit dunklere Farbe, als die Auflösung des Platins in Königswasser. Chlorwasserstoffsäure und verdünnte Schwefelsäure greifen das Metall gar nicht oder doch nur sehr wenig an; concentrirte Schwefelsäure löst beim Sieden etwas mehr davon auf. Königswasser löst das Palladium weit leichter als Salpetersäure, und zwar als Palladiumchlorür und salpetersaures Oxydul. Zweifach-schwefelsaures Kali verwandelt das Palladium, beim Schmelzen damit, in schwefelsaures Palladiumoxydul. Selbst bei Weissglühhitze ist das Palladium nicht im Stande, das Wasser zu zersetzen. Von allen Metallen hat es die grösste Verwandtschaft zum Cyan, und kann durch Cyanquecksilber aus allen seinen Lösungen gefällt werden.

Ueber die Anwendung des Palladiums in seiner Legirung mit Silber siehe den Art. Palladiumlegirungen. *Gr.*

Palladium, Bestimmung desselben. Das Palladium wird in seinen Auflösungen am besten durch sein Verhalten gegen eine Lösung von Quecksilbercyanid erkannt. Dieses Reagens bewirkt einen gelblichweissen, gelatinösen Niederschlag von Cyanpalladium, der sich in überschüssiger Chlorwasserstoffsäure wieder löst. — Wenn man auf verarbeitetes Palladium, am besten auf Palladiumblech, einen Tropfen einer Auflösung von Jod in Alkohol giesst, und denselben an der Luft freiwillig verdampfen lässt, so wird das Palladium an dieser Stelle schwarz; durch Glühen verschwindet die schwarze Farbe wieder. Bei gleicher Behandlung eines Platinblechs entsteht kein solcher Fleck; durch dieses Verhalten lassen sich beide Metalle im verarbeiteten Zustande leicht und schnell von einander unterscheiden.

Die quantitative Bestimmung des Palladiums wird so ausgeführt, dass man aus den Palladiumlösungen durch Cyanquecksilber Cyanpalladium fällt, den Niederschlag glüht und das Gewicht des erhaltenen metallischen Palladiums bestimmt. Es ist hierbei erforderlich, dass man die Auflösung, wenn sie sauer ist, durch kohlensaures Natron fast neutralisirt, und wenn sie Alkohol enthält, sich vorher überzeugt, dass keine anderen Metalle darin enthalten sind, weil nämlich auch andere Metalle, wie Gold, Platin u. s. w., wenn ihre Lösungen Alkohol enthalten, und namentlich damit längere Zeit in Berührung gewesen und erwärmt worden sind, durch Cyanquecksilber ganz ähnlich gefällt werden. — Das Palladium kann auch aus der chlorwasserstoffsauren Lösung, nach Berzelius (siehe den Art. Palladium), als Kaliumpalladiumchlorid bestimmt und gewogen werden; dies geschieht namentlich dann, wenn man Palladium und Kupfer zusammen in der Lösung hat, in welchem Falle die Trennung durch Cyanquecksilber nicht anwendbar ist.

Ueber die Scheidung des Palladiums von anderen Metallen siehe den Art. Platinerz. *Gr.*

Palladiumbasen; Palladamine. Mit den Namen Palladamin und Palladiamin hat H. Müller[1]) zwei Ammonium-

---

[1]) Dessen Inauguraldissertation, Göttingen 1853. — Pharm. Centralblatt f. 1853; 241 u. 261. — Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVI, S. 341.

radicale belegt, von der Zusammensetzung: $\left.\begin{matrix}Pd\\H_3\end{matrix}\right\}N$ und $\left.\begin{matrix}H_4N\\Pd\\H_2\end{matrix}\right\}N$, welche bis jetzt jedoch nur in Verbindung mit anderen Elementen bekannt sind, und welche zu dem Ammonium in ähnlicher Beziehung stehen, wie das sogenannte Platosamin und Biplatosamin. Obige Namen sind eben so schlecht gewählt wie diese. Denn der Name Palladamin würde einem Ammoniak zukommen, worin eins der drei Wasserstoffatome durch Palladium ersetzt ist. Es scheint daher angemessen, nach Kolbe's Vorschlag die Verbindung $\left.\begin{matrix}Pd\\H_3\end{matrix}\right\}N$ Palladammonium, und das zweite Radical $\left.\begin{matrix}H_4N\\Pd\\H_2\end{matrix}\right\}N$ Ammon-Palladammonium zu nennen.

Palladammoniumoxydhydrat,

von Müller Palladamin genannt. Formel: $\left.\begin{matrix}Pd\\H_3\end{matrix}\right\}N, O \cdot HO$.

Das Palladammoniumoxydhydrat entsteht, wenn man eine Lösung von Palladiumchlorür, -Bromür oder -Fluorür, oder die von schwefelsaurem oder salpetersaurem Palladiumoxydul mit Ammoniak fällt, den entstehenden Niederschlag im Ueberschusse von Ammoniak wieder auflöst und dann mit der entsprechenden Säure sättigt. Um die Base abzuscheiden, kann man entweder die gelbe Chlorverbindung mit Wasser anrühren und mit Silberoxyd vermischen, oder die Lösung des schwefelsauren Palladammoniumoxyds durch Barythydrat zerlegen. In beiden Fällen erhält man eine geruchlose, schwach gelb gefärbte Lösung, welche stark alkalisch reagirt, herb alkalisch schmeckt und, auf die Zunge gebracht, Unempfindlichkeit des berührten Theiles erzeugt. Um das Palladammoniumoxydhydrat in fester Form zu erhalten, muss das Abdampfen dieser Lösung bei niedriger Temperatur und unter Vermeidung des Luftzutritts vorgenommen werden; man bedient sich dazu am besten einer Retorte, welche im Wasserbade erwärmt wird, oder bringt die Lösung in flachen Schalen unter eine Glocke über Schwefelsäure. Bei fortschreitender Concentration scheidet sich aus der dunkelgelb gewordenen Lösung allmälig ein Bodensatz ab, welcher sich vermehrt, bis zuletzt die ganze Flüssigkeit zu diesem festen Körper eingetrocknet ist. Diese Masse zeigt sich unter dem Mikroskope deutlich krystallinisch und scheint aus Octaëdern zu bestehen. Wurde das Abdampfen in einer Retorte vorgenommen, oder überhaupt durch Erwärmen beschleunigt, so ist die zurückbleibende Base von brauner Farbe und amorphem, harzartigem Ansehen. Bei Vermeidung der Einwirkung von kohlensäurehaltiger Luft und einer höheren Temperatur während des Abdampfens löst sich das erhaltene Palladammoniumoxydhydrat fast vollständig wieder in Wasser, bis auf einen geringen Rückstand, welcher beim Uebergiessen mit Säuren Kohlensäure entwickelt, mit Chlorwasserstoffsäure Chlorpalladammonium und eine gelbe Lösung giebt, und wahrscheinlich ein Gemenge von kohlensaurem Palladammoniumoxyd mit einem Palladoxyde ist. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass seine Bildung durch die Gegenwart organischer Körper veranlasst wird.

Das trockene Palladammoniumoxydhydrat absorbirt weniger leicht Kohlensäure und kann in verschlossenen Gefässen unverändert aufbewahrt werden. Für sich bis wenig über 100° C. erhitzt, zeigt es keine sichtliche Veränderung, allein in höherer Temperatur findet ein vollständiges Verglimmen statt, welches, von einem Punkte ausgehend, sich rasch durch die ganze Masse verbreitet, und zuweilen so heftig ist, dass die Probe weggeschleudert wird.

Es gelang Müller nicht, das Palladammoniumoxydhydrat in so reinem Zustande und frei von Kohlensäure darzustellen, dass er diese Base einer directen Analyse hätte unterwerfen können; der Umstand jedoch, dass sich dieselbe wieder mit Chlorwasserstoffsäure zu Chlorpalladammonium verbindet, beweist zur Genüge, dass die oben angegebene Formel die richtige ist.

Eine wässerige Lösung der Base hält sich, mit Alkohol in Berührung, längere Zeit unverändert; doch scheint der Einfluss des Lichts allmälig eine Veränderung zu bewirken. Beim Kochen des Gemisches wird das Palladammoniumoxydhydrat zersetzt, unter Abscheidung von metallischem Palladium. Beim Erwärmen der wässerigen Lösung der Base für sich erleidet dieselbe selbst bei gelindem Kochen keine Veränderung; bei länger fortgesetztem, heftigem Kochen tritt aber eine Zersetzung ein, unter Entwickelung eines schwachen Ammoniakgeruches und gleichzeitiger Ausscheidung eines braunen, flockigen Körpers. Müller hält diese Zersetzung nur für eine Folge der Gegenwart von geringen Spuren organischer Körper, da es bei den stark alkalischen Eigenschaften solcher Basen sehr wahrscheinlich sey, dass beim Filtriren durch Papier organische Theile aufgelöst werden, um so mehr, da selbst durch langes Kochen nicht alles Palladammoniumoxyd sich zerstören lässt.

Das Palladammoniumoxydhydrat zeigt folgende Reactionen. Eine Lösung desselben fällt aus den Kupfer- und Silberoxyd-Salzen die Basen, ohne dass, wie dies beim Ammoniak der Fall ist, ein Ueberschuss die geringste Spur vom Niederschlage auflöst. Beim Versetzen einer Lösung des Palladammoniumoxydhydrats mit etwas Salmiaklösung verschwindet nach einiger Zeit die gelbe Farbe des Gemisches; beim gelinden Erwärmen riecht man deutlich Ammoniak, beim Kochen aber findet eine sehr lebhafte Ammoniakentwickelung statt, indem sich Chlorpalladammonium bildet, welches gelöst bleibt; bei fortgesetztem Kochen, bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches, scheidet sich das genannte Salz in gelben Krystallen aus. Dasselbe Verhalten, wie die Salmiaklösung, zeigen auch das schwefelsaure Ammoniak und andere Ammoniaksalze. Aus diesen Reactionen geht hervor, dass das Palladammoniumoxyd eine starke Salzbasis ist, und ähnliche Eigenschaften besitzt, wie das Aetzkali.

Palladammoniumsalze.

Palladammoniumbromür; Brompalladammonium; Brompalladamin, $\left\{\begin{matrix}Pd\\H_3\end{matrix}\right\}$ N, Br. Entsteht, wenn man die Lösung von Palladiumbromür mit überschüssigem Ammoniak versetzt, so dass sich der gebildete Niederschlag wieder auflöst; aus der fast farblosen, bisweilen schwach gelb gefärbten Flüssigkeit scheidet sich, auf Zusatz

von Bromwasserstoffsäure, das Brompalladammonium als ein gelber, krystallinischer Körper aus. Dieses Salz bildet baum- und nadelförmige Gruppirungen von mikroskopischen Octaëdern, löst sich nicht in kaltem, leichter in warmem Wasser; beim Kochen der Lösung findet eine schwache Entwickelung von Ammoniak und die Abscheidung eines braunen, flockigen Körpers statt. Beim Kochen mit Chlorwasserstoffsäure entwickelt sich etwas Bromwasserstoffsäure; in Essigsäure, schwefliger Säure, Kali- und Natronlauge und kohlensauren Alkalien ist das Salz leicht löslich. Wird das Brompalladammonium mit Salpetersäure gekocht, so entwickelt sich anfänglich etwas Bromdampf und bei grösserer Concentration scheiden sich Krystalle von Ammoniumpalladiumbromür aus, welche bei fortgesetztem Kochen wieder zerlegt und in dunkelviolette, metallglänzende octaëdrische Krystalle von Ammoniumpalladiumbromid verwandelt werden.

Palladammoniumchlorür; Chlorpalladammonium; Chlorpalladamin, $\left\{\begin{matrix}Pd\\ H_3\end{matrix}\right\}$ N, Cl. Dieses Salz wird erhalten durch Fällen einer Lösung von Palladiumchlorür mittelst Ammoniak und Auflösen des Niederschlags im Ueberschusse des Fällungsmittels. Beim Verdunsten scheidet sich dann das Palladammoniumchlorür in gelben Krystallen aus, welche in Wasser fast unlöslich sind. Bei lange anhaltendem Kochen mit Wasser und fortwährendem Ersetzen des verdampfenden färbt sich die Lösung allmälig dunkelgelb, entwickelt einen schwachen Geruch nach Ammoniak und setzt einen braunen, unkrystallinischen Körper ab; beim Erkalten dieser braunen Masse scheidet sich kein Chlorpalladammonium aus, und erst bei grosser Concentration bilden sich Krystalle von Ammonium-Palladiumchlorür. Chlorgas zersetzt das Chlorpalladammonium unter schwacher Gasentwickelung und löst es mit tief rothbrauner Farbe auf; aus dieser Lösung fällt Ammoniak rothes Palladiumchlorür-Ammoniak. Beim Kochen der rothbraunen Lösung mit Kalilauge entwickelt sich Ammoniak und aus der concentrirten Lösung krystallisirt Ammonium-Palladiumchlorür aus. Setzt man das Einleiten von Chlorgas längere Zeit fort, so wird die Gasentwickelung heftiger und der Geruch nach Chlorstickstoff bemerkbar; beim Erkalten der Flüssigkeit erhält man alsdann dunkelrothe Octaëder von Ammonium-Palladiumchlorid. Durch Einwirkung von Sauerstoffsäuren auf Chlorpalladammonium in gelinder Wärme erhält man das entsprechende Palladammoniumoxydsalz und Ammonium-Palladiumchlorür.

Palladammoniumfluorür; Fluorpalladammonium; Fluorpalladamin. Dieses Salz wird erhalten durch doppelte Zersetzung einer Lösung von Fluorsilber mit Palladammoniumchlorür. Die vom Chlorsilber abfiltrirte gelbe Flüssigkeit verhält sich ganz und gar wie eine Lösung von Fluorpalladammonium, denn sie giebt mit Chlorwasserstoffsäure oder Chlorüren gelbes, krystallinisches Chlorpalladammonium. Seine Lösung zersetzt sich schon bei 60° bis 70° C. unter schwacher Ammoniakentwickelung und Abscheidung eines braunen Niederschlages. Aus der darüber stehenden, farblosen Flüssigkeit scheiden sich beim Abdampfen ziemlich grosse, farblose Krystalle von Ammon-Palladammoniumfluorür aus. Reines, festes Fluorpalladammonium konnte wegen der leichten Zersetzbarkeit dieses Salzes nicht abgeschieden werden.

Palladammoniumjodür; Jodpalladammonium; Jodpal-

ladamin: $\left\{\begin{matrix}Pd\\H_3\end{matrix}\right\}N, I$. Dieses Salz ist identisch mit dem von Fehling beschriebenen Palladiumjodür-Ammoniak, sowohl in Bezug auf seine Eigenschaften, als hinsichtlich seiner Zusammensetzung. Man erhält dasselbe beim Auflösen von Palladiumjodür in Ammoniak, und Versetzen der blassgelben Lösung mit Jodwasserstoffsäure oder einer anderen Säure. Das Palladammoniumjodür scheidet sich dabei als ein rothgelbes Pulver ab, welches, nach Fehling, längere Zeit mit Feuchtigkeit in Berührung, oder, nach Müller, beim Kochen mit Wasser, sich rasch in eine rothe Krystallmasse von derselben Zusammensetzung verwandelt. Lässt man eine verdünnte Lösung von Palladiumjodür in Ammoniak längere Zeit an einem warmen Orte stehen, so scheiden sich allmälig halbmetallisch glänzende, dunkelviolette Octaëder von Jodpalladammonium aus.

Das Salz ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in kochendem löst es sich etwas mehr; kochende Salpetersäure löst die rothgelbe Verbindung, unter Entwickelung von Jod, zu salpetersaurem Palladoxydul auf.

Kohlensaures Palladammoniumoxyd. Die Lösung des Palladammoniumoxydhydrats zieht aus der Luft begierig Kohlensäure an und verwandelt sich dabei in eine krystallinische Masse. Das kohlensaure Salz wird erhalten durch wechselseitige Zersetzung entweder der gelben Chlorverbindung mit kohlensaurem Silberoxyd oder des schwefelsauren Palladammoniumoxyds mit kohlensaurem Baryt. Zu diesem Zwecke rührt man das Palladammoniumsalz mit Wasser an, setzt einen kleinen Ueberschuss von kohlensaurem Silberoxyd oder Baryt hinzu und lässt das Gemisch vor dem Filtriren einige Zeit stehen. Die über dem Niederschlag stehende Lösung ist durch das kohlensaure Palladammoniumoxyd goldgelb gefärbt; aus derselben erhält man durch Abdampfen bei gelinder Temperatur schöne goldgelbe Octaëder. Manchmal scheidet sich auch das Salz bloss in Octaëdersegmenten ab, die zwar ansehnlich gross, aber sehr dünn sind, so dass sie wie glimmerartige Schuppen erscheinen.

Das trockene Salz löst sich ziemlich leicht in Wasser zu einer stark alkalischen Flüssigkeit, welche aus den Lösungen der Salze von Kalk, Baryt, Quecksilberoxydul, Silberoxyd, Kupferoxyd und Eisenoxydul kohlensaure Salze fällt.

Salpetersaures Palladammoniumoxyd. Wird erhalten durch wechselseitige Zersetzung von Palladammoniumchlorür mit salpetersaurem Silberoxyd. Dieses Salz ist wegen seiner ausserordentlichen Unbeständigkeit noch nicht in fester Form erhalten worden; es explodirt beim Erhitzen.

Schwefelsaures Palladammoniumoxyd: $\left\{\begin{matrix}Pd\\H_3\end{matrix}\right\}N, O.SO_3$. Dieses Salz lässt sich sowohl durch Sättigen des Palladammoniumoxydhydrats mit Schwefelsäure, als auch durch doppelte Zersetzung der Chlorverbindung mit schwefelsaurem Silberoxyd darstellen. Es krystallisirt in kleinen, orangegelben Octaëdern, welche sich ziemlich leicht in Wasser lösen. Das trockene Salz wird bei 150° C. noch nicht zerstört, aber bis gegen 300° C. erhitzt, verändert es sich plötzlich und zersetzt sich mit grosser Heftigkeit, unter Zurücklassung von metallischem Palladium.

Schwefligsaures Palladammoniumoxyd: $\left\{\begin{matrix}Pd\\H_3\end{matrix}\right\}$ N, O . SO_2.
Sättigt man die wässerige Lösung von Palladammoniumoxydhydrat mit schwefliger Säure und dampft bei gelinder Wärme ab, so erhält man dieses Salz. Einfacher jedoch ist die Darstellung aus der Chlorverbindung; bringt man diese mit wässeriger schwefliger Säure zusammen, so verschwindet der Geruch der letzteren und gleichzeitig löst sich die Chlorverbindung mit dunkelbraungelber Farbe auf. Bei hinreichender Concentration setzen sich aus der Lösung zweierlei Salze in Krystallen ab, das eine in dunkelorangegelben Octaëdern, das andere in grüngelben, dünnen, prismatischen Blättchen; letzteres ist das von Wollaston entdeckte Ammonium-Palladiumchlorür, ersteres das schwefligsaure Palladammoniumoxyd.

Versetzt man die Lösung beider mit Alkohol im Ueberschuss, so scheidet sich nach einiger Zeit der grösste Theil des schwefligsauren Palladammoniumoxyds aus. Kochen mit dem Alkohol muss vermieden werden, weil sonst Palladium metallisch ausgeschieden wird. Das schwefligsaure Palladammoniumoxyd löst sich leicht in Wasser, es verbindet sich mit Ammoniak zu einem farblosen, krystallinischen Salze. Bis auf wenige Grade über 100° C. erhitzt, hält es sich unzersetzt; in höherer Temperatur aber zerlegt es sich mit ziemlicher Heftigkeit.

Abkömmlinge des Palladammoniums.

Als solche müssen diejenigen Radicale betrachtet werden, welche ein oder mehrere Wasserstoffatome des Palladammoniums durch andere Radicale, z. B. durch Aethyl, Phenyl oder auch durch Ammonium, substituirt enthalten. Von diesen ist das letztere, das Ammon-Palladammonium, in seinen Verbindungen am besten gekannt.

Ammon-Palladammonium.

Dieses Radical von der Zusammensetzung $Pd H_6 N_2$, d. i. $\left\{\begin{matrix}H_4 N\\Pd\\H_2\end{matrix}\right\} N$ ist eben so wenig, wie das Palladammonium und das Ammonium selbst, im freien Zustande, sondern bis jetzt nur in Verbindung mit Sauerstoff und den Haloiden bekannt. Diese Verbindungen bilden sich stets beim Behandeln eines Palladium- oder Palladammoniumsalzes mit überschüssigem Ammoniak. Aus der farblosen Lösung erhält man dann beim Verdunsten das entsprechende Ammon-Palladammoniumsalz in farblosen Krystallen.

Ammon-Palladammoniumbromür; Brompalladdiamin (Müller). Versetzt man die Lösung des Palladiumbromürs mit concentrirtem Ammoniak im Ueberschusse, oder löst man das Brompalladammonium in Ammoniak, so erhält man beim Eindampfen ansehnlich grosse, gut ausgebildete, fast farblose, meist tafelartige Krystalle jener Verbindung. Die Krystalle sind kurze, klinorhombische Prismen mit einem grösseren Seitenkantenwinkel von 98°, deren Endflächen unter einem fast rechten Winkel aufgesetzt sind. Das Salz ist in reiner Luft ziemlich beständig, verliert aber durch Einfluss von Säuredämpfen leicht seinen Glanz, und wird oberflächlich durch gebildetes Palladammonium-

salz gelb. Es verhält sich ganz wie die Chlorverbindung und unterscheidet sich von dieser nur durch den Habitus der Krystalle.

Ammon-Palladammoniumchlorür; Chlorpalladdiamin (Müller): $\left\{\begin{matrix}H_4N\\Pd\\H_2\end{matrix}\right\}N, Cl$. Man erhält dieses Salz sehr leicht in farblosen Prismen durch Auflösen des gelben Chlorpalladammoniums in kaustischem Ammoniak, indem man das verdunstete Ammoniak von Zeit zu Zeit ersetzt. Es krystallisirt in grossen, fast rechtwinkligen, vierseitigen Prismen des klinorhombischen Systems. Bei 120° C. verliert es 1 Aeq. Ammoniak und 1 Aeq. Wasser und verwandelt sich in Chlorpalladammonium. Diese letztere Verbindung entsteht auch, wenn man die Lösung des Ammon-Palladammoniumchlorürs mit irgend einer Säure versetzt.

Ammon-Palladammoniumfluorür; Fluorpalladdiamin. Die Darstellung dieses Salzes ist bereits schon beim Fluorpalladammonium angegeben; es bildet farblose Krystalle von der Form des Bromsalzes; diese sind luftbeständig, lösen sich leicht in Wasser, greifen aber selbst im möglichst trockenen Zustande Glas an. Chlor-, Jod- und Bromwasserstoff fällen in der Kälte erst nach längerer Zeit, sogleich aber in der Wärme die entsprechenden Palladammoniumsalze.

Ammon-Palladammoniumkieselfluorür; Fluorkieselpalladdiamin. Dieses Salz fällt in Form farbloser, ziemlich grosser, perlmutterglänzender Krystallschuppen nieder, wenn man Kieselfluorwasserstoffsäure zur Lösung eines Ammon-Palladammoniumsalzes setzt. Der Niederschlag löst sich nicht in Weingeist, nur wenig in kaltem, leicht aber in warmem Wasser, aus welcher Lösung er beim Erkalten in grossen Blättern wieder auskrystallisirt. Kalte Chlorwasserstoffsäure bewirkt in der Lösung dieser Verbindung erst nach längerer Zeit gelbe Färbung und Fällung von Palladammoniumchlorür; in der Wärme geschieht dies sogleich. Bei 160° C. werden die Krystallschuppen gelb und zersetzen sich in noch höherer Temperatur, unter Zurücklassung von metallischem Palladium.

Ammon-Palladammoniumjodür; Palladdiaminjodür; Jodpalladdiamin, $\left\{\begin{matrix}H_4N\\Pd\\H_2\end{matrix}\right\}N, I$. Die Lösung von Palladiumjodür oder von Jodpalladammonium in heissem, concentrirtem Ammoniak, in einer Atmosphäre von Ammoniakgas, oder unter fortwährendem Zusatz von Ammoniak verdunstet, liefert diese Verbindung in farblosen Krystallen. Leitet man über Palladiumjodür Ammoniakgas, so färbt sich dieses weiss, indem 100 Thle. Salz 19,4 Thle. Ammoniakgas aufnehmen, das heisst, 1 Aeq. Salz nimmt 2 Aeq. Ammoniak auf. Die Krystalle verlieren an der Luft schnell Ammoniak unter gelblicher Färbung; auch in verschlossenen Gefässen nehmen sie nach längerer Zeit eine gelbrothe Färbung an.

Ammon-Palladammoniumoxydhydrat; Palladdiamin (Müller). Formel: $\left\{\begin{matrix}H_4N\\Pd\\H_2\end{matrix}\right\}NO.HO$. Zur Darstellung dieser Base versetzt man die Lösung des schwefelsauren Ammon-Palladammoniumoxyds mit Barythydrat, wodurch eine stark alkalisch reagirende, blass-

gelbe Flüssigkeit erhalten wird, aus welcher sich beim Verdunsten die Base als krystallinische Masse absetzt.

Die Lösung des Ammon-Palladammoniumoxydhydrats ist geruchlos, reagirt stark alkalisch und fällt aus den Salzen von Kupfer, Eisen, Kobalt, Nickel und Thonerde die Basen; die Silbersalze werden nicht gefällt. Bei starkem Kochen erleidet diese Base Zersetzung; aus der Lösung entwickelt sich etwas Ammoniak, indem sie, wahrscheinlich in Folge von gebildetem Palladammoniumoxydhydrat, sich gelb färbt. Die Gegenwart organischer Materie veranlasst besonders leicht Zersetzung. Ueber 100°C. erhitzt, wird die trockene Base zuerst gelb, schmilzt dann und zersetzt sich unter schwacher Detonation. An der Luft absorbirt sie Kohlensäure, jedoch nicht so rasch, wie das Palladammoniumoxydhydrat. Mit einer Lösung von Salmiak zum Sieden erhitzt, entwickelt sie Ammoniak, ohne dass sich die Flüssigkeit gelb färbt. Wird die Base genau mit Säuren gesättigt, so bildet sie in der Kälte Salze ohne Zersetzung; durch einen Ueberschuss von Säure aber, besonders von Wasserstoffsäuren, wird sie sogleich, vorzüglich beim Erwärmen, zerlegt in Ammonium- und Palladammoniumsalz.

Kohlensaures Ammon-Palladammoniumoxyd (-Palladdiamin). Dieses Salz bildet sich sehr leicht, indem die reine Basis an der Luft allmälig Kohlensäure anzieht und dabei zu einer krystallinischen Salzrinde eintrocknet. Am besten stellt man es dar durch Behandlung der Chlorverbindung mit kohlensaurem Silberoxyd, oder durch Zersetzung des schwefelsauren Salzes mit kohlensaurem Baryt; endlich wird es noch erhalten durch freiwillige Zersetzung des cyansauren Palladammoniumoxyds.

Das kohlensaure Salz krystallisirt in lebhaft glänzenden, farblosen, prismatischen Krystallen, welche etwas über 100° C. in ein gelbes Pulver zerfallen.

Schwefelsaures Ammon-Palladammoniumoxyd (-Palladdiamin). Dieses Salz entsteht, wenn man schwefelsaures Palladoxydul mit Ammoniak im Ueberschusse versetzt und das nebenbei gebildete schwefelsaure Ammoniak durch Barythydrat entfernt. Aus der concentrirten Lösung setzen sich farblose, prismatische Krystalle des Ammon-Palladammoniumsalzes ab, welche sich leicht in Wasser, nicht aber in Alkohol lösen.

Schwefligsaures Ammon-Palladammoniumoxyd (-Palladdiamin). Es entsteht leicht durch Einwirkung von Ammoniak auf schwefligsaures Palladammoniumoxyd; ferner erhält man dasselbe, wenn man eine Lösung von freiem Ammon-Palladammoniumoxydhydrat mit schwefliger Säure versetzt. Es krystallisirt in kleinen, prismatischen Krystallen, ist sehr schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, und zeigt eine grosse Beständigkeit, indem es bei 125° C. noch unverändert bleibt und erst gegen 200° C. gelb wird. Concentrirte Säuren entwickeln daraus beim Kochen schweflige Säure unter Bildung des Palladammoniumsalzes der angewandten Säure.

Aethyl-Palladammonium.

Palladäthylamin (Müller). Formel: $\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ Pd \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$. Versetzt man eine Lösung von Palladiumchlorür mit ammoniakfreiem Aethyl-

amin, so entsteht ein röthlichgelber Niederschlag, welcher, nach Müller, wahrscheinlich $Pd\,Cl + C_4H_7N$ ist; derselbe ist in einem Ueberschusse von Aethylamin löslich. Giebt man zu dieser farblosen Lösung Chlorwasserstoffsäure, so entsteht ein blassgelber, nach und nach krystallinisch und dunkelgelb werdender Niederschlag, bestehend aus mikroskopischen, meist kreuzförmig verwachsenen Prismen. Müller hält diesen Körper für Aethyl-Palladammoniumchlorür: $\left.\begin{array}{r}C_4H_5\\ Pd\\ H_2\end{array}\right\}N,\,Cl$. Es ist in Aethylamin zu einer farblosen Flüssigkeit löslich, aus welcher dann die Chlorverbindung der folgenden Base krystallisirt.

Aethylammon-Aethyl-Palladammonium.

Palladdiäthylamin (Müller). Wahrscheinliche Formel: $\left.\begin{array}{r}\left.\begin{array}{r}C_4H_5\\ H_3\end{array}\right\}N\\ C_4H_5\\ Pd\\ H\end{array}\right\}N$. Wird die vorige Verbindung mit Aethylamin behandelt, so löst sie sich darin zu einer farblosen Flüssigkeit, aus der beim Verdunsten ein Salz in farblosen Prismen auskrystallisirt, welche wahrscheinlich das Chlorür des Aethylammon-Aethyl-Palladammoniums sind. Die von Müller vorgeschlagene Formel: $\left\{\begin{array}{r}C_4H_5\\ C_4H_7N\\ H\\ Pd\end{array}\right\}N\,Cl$ ist offenbar falsch, sie enthält ein Aequivalent Wasserstoff zu wenig.

Aethylammon-Palladammonium.

Palladäthyldiamin (Müller). Wahrscheinliche Formel: $\left.\begin{array}{r}\left.\begin{array}{r}C_4H_5\\ H_3\end{array}\right\}N\\ Pd\\ H_2\end{array}\right\}N$. Uebergiesst man Palladammoniumchlorür mit wässerigem Aethylamin, so verschwindet bald die gelbe Farbe des ersteren, und unter schwacher Erwärmung löst sich dieses zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten farblose Krystalle ausscheidet, welche grosse Aehnlichkeit mit dem Ammon-Palladammoniumchlorür haben, und wahrscheinlich die Chlorverbindung des Aethylammon-Palladammoniums sind. Salzsäure fällt aus der Lösung dieses Salzes Palladammoniumchlorür.

Phenyl-Palladammonium.

Palladanilchlorür (Müller). Wahrscheinliche Formel: $\left.\begin{array}{r}C_{12}H_5\\ Pd\\ H_2\end{array}\right\}N$. Aus einer Lösung von Palladiumchlorür fällt in Wasser vertheiltes Anilin einen blassgelben krystallinischen, nach dem Abfiltri-

ren luftbeständigen Niederschlag, der im überschüssigen Anilin unlöslich ist. Derselbe ist wahrscheinlich Phenyl-Palladammoniumchlorür: $PdCl + \left\{\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N = \left\{\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ Pd \\ H_2 \end{matrix}\right\} NCl$. Aus dem Palladiumjodür entsteht auf dieselbe Weise die entsprechende Jodverbindung. *Gr.*

Palladiumbromür; Brompalladium. Löst man Palladium in einem Gemisch von Bromhydrat und Salpetersäure, so erhält man das Brompalladium beim Abdampfen als eine kastanienbraune, nicht in Wasser, aber in wässerigem Bromhydrat lösliche Masse. Diese Verbindung liefert, nach Bonsdorff, mit basischen Brommetallen dunkelbraune Salze.

Palladiumbromür-Doppelsalze. Barium-Palladiumbromür; bildet dunkelbraune, luftbeständige Nadeln, die sich in Wasser mit dunkelbrauner Farbe lösen. — Kalium-Palladiumbromür. Man erhält dieses Salz durch Mischen der Lösungen beider Brommetalle; beim Verdunsten schiesst es in dunkelbraunen, luftbeständigen Nadeln an, die sich in Wasser mit brauner Farbe lösen. Die Doppelsalze mit Manganchlorür und Zinkchlorür zeigen dieselbe braune Farbe und lösen sich wie die vorhergehenden mit gleicher Farbe in Wasser. *Gr.*

Palladiumchlorid; Zweifach-Chlorpalladium. Formel: $PdCl_2$. Es bildet sich nur in sehr geringer Menge beim Auflösen des Metalls in Königswasser; wurde aber die Auflösung anhaltend erhitzt, so fehlt es gewöhnlich ganz darin. Durch Auflösen des Palladiumoxyds in concentrirter Chlorwasserstoffsäure erhält man eine feuergelbe Flüssigkeit, die ebenfalls in der Hitze zu Chlorür reducirt wird. Das Palladiumchlorid bildet, in Verbindung mit Wasser, eine braune Flüssigkeit, welche sich allmälig, unter Chlorentwickelung, in Chlorür verwandelt (Berzelius), wodurch es sich leicht von den Auflösungen von Platinchlorid und Iridiumchlorid unterscheidet, mit welchen es hinsichtlich der Farbe Aehnlichkeit hat. Es ist nur in Verbindung mit Wasser oder basischen Chlormetallen bekannt.

Palladiumchlorid-Doppelsalze. Das Palladiumchlorid bildet mit Chlorammonium und Chlorkalium Doppelsalze, welche wie die entsprechenden Verbindungen des Platinchlorids sehr schwer löslich in Wasser und in Alkohol sind, eine zinnoberrothe oder braunrothe Farbe haben, aber von kochendem Alkohol zersetzt werden. — Ammonium-Palladiumchlorid, $NH_4Cl + PdCl_2$, entsteht beim Vermischen der salpetersauren Lösung des Palladiums mit Salmiak und Verdampfen des Gemisches bei gelinder Wärme. — Kalium-Palladiumchlorid, $KCl + PdCl_2$. Dieses Salz scheidet sich aus der Lösung des Kalium-Palladiumchlorürs in Königswasser beim Abdampfen, unter Stickoxydgasentwickelung, in kleinen, regelmässigen Octaëdern ab; es verwandelt sich beim Erhitzen, unter Schmelzen und Entwickelung von Chlor, sowie auch durch wässeriges Ammoniak, unter Entwickelung von Stickgas, in Kalium-Palladiumchlorür. Das Salz wird von kochendem Weingeist zersetzt, während der kalte ohne Einwirkung darauf ist; durch längeres Kochen mit Wasser wird es völlig zu dem Chlorür-Doppelsalz reducirt. In einer verschlossenen Flasche löst es sich in kochendem Wasser mit dunkler Farbe und schiesst beim Er-

kalten unverändert an; in verdünnter Chlorwasserstoffsäure löst es sich ohne Zersetzung (Berzelius). *Gr.*

Palladiumchlorür. Einfach-Chlorpalladium. Formel: Pd Cl; bildet sich beim Auflösen des Palladiums in Königswasser und Abdampfen der Lösung zur Trockne. Durch scharfes Trocknen erhält man eine schwarzbraune, hygroskopische Masse, die in stärkerer Hitze Chlor entwickelt, schmilzt und beim Erkalten zu einer rothbraunen krystallinischen Masse erstarrt, welche vielleicht ein Subchlorür ist, Pd_2 Cl; beim Glühen desselben bleibt metallisches Palladium zurück. Nach Fellenberg erhält man das Chlorür auch durch Erhitzen von Schwefelpalladium in einem Strome von Chlorgas, theils als rosenrothes Sublimat, theils als granatrothe Krystallmasse. Das Palladiumchlorür löst sich langsam, aber vollständig in Wasser, mit dunkelgelbrother, bei Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure, welche die Löslichkeit sehr vermehrt, mit braunrother Farbe. Die feste Verbindung wird, in einem Strome von Wasserstoffgas erhitzt, leicht in Chlorwasserstoffsäure und Palladium zersetzt. — Gegen viele Reagentien verhält sich die Palladiumchlorürauflösung, wenn sie nicht zugleich etwas Chlorid enthält, auf eine andere Weise, wie die Auflösung des salpetersauren Oxyduls. Letztere wird durch Ammoniak nicht gefällt, während dieses Reagens in einer Palladiumchlorürlösung einen fleischrothen Niederschlag von Palladiumchlorür-Ammoniak erzeugt; salpetersaures Quecksilberoxydul bewirkt in Chlorürlösungen einen schwarzen Niederschlag, während Oxydullösungen keine Fällung erleiden.

Palladiumchlorür-Doppelsalze. Ammonium-Palladiumchlorür, NH_4Cl + PdCl, entsteht, nach Wollaston, wenn man eine Lösung von Palladiumchlorür, welche einen Ueberschuss an Chlorwasserstoffsäure enthalten muss, mit Salmiak zum Krystallisiren abdampft, oder wenn man, nach Fischer, das rothe Palladiumchlorür-Ammoniak in Chlorwasserstoffsäure löst und abdampft. Es bildet gelbgrüne, vierseitige, und, nach Vauquelin, auch sechsseitige Säulen und Nadeln von eigenthümlichem Farbenspiel; ist leicht in Wasser mit dunkelrother oder gelbbrauner Farbe löslich; löst sich nicht in starkem und nur wenig in wasserhaltigem Alkohol. — Barium-Palladiumchlorür, BaCl + PdCl, wird, nach Bonsdorff, erhalten, wenn man die salpetersalzsaure Lösung des Palladiums mit Chlorbarium, zur Verjagung der überschüssigen Säure, zur Trockne eindampft, den Rückstand mit Wasser aufnimmt und der freiwilligen Verdunstung an der Luft überlässt. Es bildet braune, ausgewitterte Strahlen und Dendriten, ist luftbeständig und leicht in Wasser und Weingeist löslich. — Calcium-Palladiumchlorür, CaCl + PdCl, bildet hellbraune, zerfliessliche, prismatische Krystalle, löslich in Alkohol (Bonsdorff). — Kadmium-Palladiumchlorür, CdCl + PdCl, bildet luftbeständige, hellbraune, feine Nadeln. — Kalium-Palladiumchlorür, KCl + PdCl. Zur Darstellung dieses Doppelsalzes befreit man, nach Berzelius, die salpetersalzsaure Lösung des Palladiums durch Abdampfen von überschüssiger Säure und versetzt die Lösung mit Chlorkaliumlösung. Sind die Lösungen concentrirt, so fällt das Salz sogleich in goldgelben Nadeln nieder, sind sie verdünnter, so krystallisirt es beim Verdunsten in derselben Krystallform,

wie das entsprechende Platinsalz. Nach Wollaston sind es vierseitige Säulen, welche bei durchfallendem Lichte nach der Axe roth, nach den übrigen Richtungen hellgrün erscheinen; nach Berzelius haben die Krystalle eine grün-braune Farbe und zeigen keinen Dichroismus. Sie schmelzen in der Hitze und verlieren dabei etwas Chlor, erstarren aber beim Erkalten wieder zu Krystallen von derselben Form und Farbe, bei deren Auflösung in Wasser jedoch etwas metallisches Palladium zurückbleibt. Die Krystalle lassen sich durch Erhitzen nicht völlig von mechanisch anhängendem Wasser befreien, da mit diesem immer etwas Chlorwasserstoffsäure entweicht, so dass Palladiumoxydul gebildet wird. Beim Glühen der Verbindung bleibt das mit Chlorkalium gemengte Palladium in schwammig vereinigten Schüppchen zurück. Durch Kochen mit schwefliger Säure oder Weingeist findet gleichfalls Reduction statt. In Ammoniak löst sich das Salz zu einer farblosen Flüssigkeit auf, aus welcher beim Verdunsten farblose Nadeln anschiessen, gemengt mit dem gelben Palladammoniumchlorür; beim Abdampfen in der Wärme verwandelt sich die ganze Masse in dieses gelbe Pulver. In Wasser löst sich das Salz leicht mit dunkelrother Farbe, in Weingeist ist es fast unlöslich. Aus seiner in der Wärme gesättigten Lösung wird das Salz durch absoluten Weingeist in goldgelben, glänzenden Blättchen gefällt. Aus der Lösung in wässerigem Weingeist wird beim Kochen metallisches Palladium niedergeschlagen (Berzelius). — Magnesium-Palladiumchlorür, $MgCl + PdCl$, bildet braune, in feuchter Luft zerfliessende, in Weingeist lösliche Nadeln. — Mangan-Palladiumchlorür, $MnCl + PdCl$, braunschwarze, luftbeständige Würfel oder würfelähnliche Rhomboëder darstellend; löslich in Wasser und Weingeist. — Natrium-Palladiumchlorür, $NaCl + PdCl$, ist ein rothes, zerfliessliches, in Alkohol lösliches Salz. — Nickel-Palladiumchlorür, $NiCl + PdCl$. Grünbraune Rhomboëder oder vielleicht sehr schwach geschobene Säulen; in trockener Luft beständig. — Zink-Palladiumchlorür, $ZnCl + PdCl$, bildet sehr zerfliessliche, kastanienbraune, strahlig vereinigte Nadeln.

Gr.

Palladiumchlorür-Ammoniak. Das Ammoniak verbindet sich mit Palladiumchlorür zu 1 und 2 Aeq. Von der ersteren Verbindung nahm man bisher zwei Modificationen, eine rothe, von Vauquelin, und eine gelbe, von Fischer entdeckte, an. Beide haben die Zusammensetzung $PdCl + NH_3$. Müller hat nun neuerdings nachgewiesen (siehe Art. Palladiumbasen), dass die gelbe Modification als die Chlorverbindung einer Palladiumbase, des Palladammoniums, zu betrachten ist, und dass man nur die rothe Modification als einfaches Palladiumchlorür-Ammoniak anzusehen habe. — Die Verbindung, welche, nach Fehling's Beobachtung, dadurch entsteht, dass die gelbe Modification 15,57 bis 16,73 Theile trockenes und 24 bis 25 Theile feuchtes (entsprechend 1 Aeq.) Ammoniakgas, aufnimmt, und dann die Formel $PdCl + 2 NH_3$ hat, ist, nach Müller, die Chlorverbindung einer anderen Palladiumbase, des Ammon-Palladammoniums.

Das rothe Palladiumchlorür-Ammoniak wird, nach Fehling, erhalten, wenn man Palladiumchlorür mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt. Der hierbei entstehende rothe Niederschlag verwandelt sich im feuchten Zustande bei 100° C. grösstentheils in gelbes Palladammo-

niumchlorür, behält aber im trockenen Zustande noch bei 180° C. seine Farbe; bei 200° C. geht er jedoch ohne allen Gewichtsverlust in das gelbe Chlorpalladammonium über. In höherer Temperatur kommt er zum Schmelzen und lässt, unter Entwickelung von Salmiak und Chlor, metallisches Palladium zurück. Durch kaltes Wasser wird das Palladiumchlorür-Ammoniak weder gelöst noch zersetzt; beim Kochen mit Wasser löst sich ein grosser Theil unter Zersetzung und Zurücklassung eines geringen braunen Rückstandes von der Zusammensetzung $Pd_3Cl + 3NH_3$. Die Auflösung enthält Salmiak und Chlorpalladammonium, welches beim Erkalten in feinen, nadelförmigen Krystallen anschiesst. Das Palladiumchlorür-Ammoniak löst sich in chlorwasserstoffsäurehaltigem Wasser in der Kälte langsam, beim Erwärmen schnell zu Palladiumchlorür-Salmiak; in Ammoniak löst es sich nur nach längerem Kochen; hieraus fällen Säuren gelbes Chlorpalladammonium.

Gr.

Palladiumcyanid, $PdCy_2$, entsteht, wenn man eine Auflösung von Cyanquecksilber auf fein geriebenes Kalium-Palladiumchlorid giesst und damit schüttelt. Es bildet sich ein blassrothes Cyanid, welches sich aber bald, unter Entwickelung von Cyanammonium, zersetzt und rein weiss wird. *Gr.*

Palladiumcyanür, $PdCy$, wird erhalten als ein weisser, schwach graulicher Niederschlag, wenn man Palladiumchlorür mit Cyankalium oder Cyanquecksilber versetzt. In der Glühhitze entweicht das Cyan und Palladium bleibt zurück.

Palladiumcyanür-Doppelsalze. Das Palladiumcyanür bildet mit Cyankalium und Cyanammonium Doppelcyanüre. Kalium-Palladiumcyanür, $KCy + PdCy + 3HO$, schiesst beim langsamen Verdunsten der aus beiden Cyanüren gemischten Lösung in grossen Krystallen an.

Palladiumcyanür-Ammoniak, $PdCy + NH_3$. Palladiumcyanür löst sich, nach Fehling, unter Erwärmung in Ammoniak; beim Erkalten schiesst die Verbindung aus dieser Lösung in weissen Nadeln an. Von trockenem Ammoniakgas absorbirt das Palladiumcyanür nur halb so viel. *Gr.*

Palladiumerze. Das Palladium ist bisher in der Natur angetroffen worden 1) als gediegen Palladium, legirt mit einer geringen Menge Platin und Iridium, theils octaëdrische (Haidinger), theils rhomboëdrische Krystalle (G. Rose) bildend; 2) als Palladiumgold oder Palladiumsilbergold (Porpezit, *Ouro poudre*, faules Gold), nach Berzelius bestehend aus 85,98 Gold, 9,58 Palladium und 4,17 Silber, in eckigen Körnern von unrein goldgelber Farbe in einem Eisenglanze bei Porpez in Brasilien vorkommend; 3) als Eugenesit, eine Verbindung von Palladium, Silber, Gold und vielleicht Selen (wenn letzterer Bestandtheil nicht von beigemengtem Selenblei herrührt), von silberweisser bis zinnweisser Farbe, nach Zinken das Selenblei von Tilkerode am Harz begleitend; 4) als Palladiumocher (Palladiumoxydul), nach Johnson und Lampadius[1]) mitunter am brasilianischen Palladiumgold auftretend. Ferner pflegt das Palladium als mehr oder weniger geringe Beimischung im gedie-

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XI, S. 309.

genen Platin, im Platin-Iridium und im gediegenen Gold von Tilkerode enthalten zu seyn. *Th. S.*

Palladiumfluorür, PdF, bildet sich, wenn man Fluorwasserstoffsäure zu einer concentrirten Lösung von neutralem salpetersauren Palladiumoxydul setzt, als ein brauner, schwer zu Boden sinkender Niederschlag. Beim Verdunsten bis zur Trockne bleibt eine dunkelbraune, erdige Masse zurück, von welcher durch Wasser nur ein sehr geringer Antheil mit gelber Farbe aufgenommen wird. Es wird durch Glühen nicht verändert, ist wenig löslich in Fluorwasserstoffsäure und löst sich sehr schwierig in kaustischem Ammoniak zu einer farblosen Flüssigkeit, welche in der Wärme verdampft werden kann und aus welcher zuletzt ein farbloses Salz, das Palladiumfluorür, krystallisirt, welches, ohne Zersetzung zu erleiden, über 100° C. erhitzt werden kann. In bedeutend höherer Temperatur erleidet es Zersetzung, unter Zurücklassung eines graubraunen Pulvers.

Palladiumfluorür-Doppelsalze; Ammonium-Palladiumfluorür. Löst man das trockene Palladiumfluorür in kochendem Ammoniak, so erhält man beim Verdunsten dieses Salz als eine braune, strahlige Masse. — Kalium-Palladiumfluorür fällt beim Vermischen des salpetersauren Palladiumoxyduls mit Fluorkalium nieder als ein hellgelbes, in Wasser schwer lösliches Pulver. Ebenso wird das entsprechende Fluornatrium-Doppelsalz erhalten, welches dem vorigen ähnlich ist. *Gr.*

Palladiumgold (Ouro poudre), findet sich in Brasilien und wird durch Verwaschen des von der Grube Gorgo Soco kommenden Erzes, Zakotinga genannt, gewonnen. Es erscheint theils pulverig, theils in rundlichen, dunkelbraunen Körnern, welche sich zwischen den Fingern zerdrücken lassen. Durch Digeriren mit Chlorwasserstoffsäure erhält man eine dunkelbraune Lösung und eine Abscheidung von metallischem Golde. Nach Lampadius ist es ein Gemenge von gediegenem Palladiumgold und eisenreichem oxydirten Palladium (wahrscheinlich als Oxyd) und bietet somit das seltene Beispiel eines in der Natur im oxydirten Zustande vorkommenden sogenannten edlen Metalls dar. Die quantitativen Verhältnisse sind nicht ermittelt. *Gr.*

Palladiumjodür, PdI, wird, nach Lassaigne, erhalten durch Fällen eines Palladiumoxydulsalzes mit Jodkalium, und bildet, nach dem Waschen mit kochendem Wasser und 24stündigem Trocknen, eine schwarze, geschmack- und geruchlose Masse. Wird der Niederschlag nicht anhaltend im luftleeren Raume, sondern nur an der Luft getrocknet, so bildet er eine leicht zerreibliche, harzartige Masse von muscheligem Bruche und hält dann stets 1 Aeq. Wasser zurück. Das wasserfreie Palladiumjodür zerlegt sich bei ungefähr 350° C. in seine Bestandtheile, ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, sowie auch in Jodwasserstoffsäure, dagegen löst es sich in Ammoniak zu einer farblosen Flüssigkeit, welche orangefarbige Krystalle von Palladaminjodür absetzt. Kalilauge scheidet beim Kochen aus dem Palladiumjodür ein schwarzes Pulver von Palladiumoxydul ab. — Jodkalium löst das Palladiumjodür zu einer weinrothen Flüssigkeit auf, aus welcher beim Verdunsten schwarzgraue, cubische, zerfliessliche Krystalle

(Kalium-Palladiumjodür?) anschiessen. — Das Palladiumjodür dient zur quantitativen Bestimmung des Jods. *Gr.*

Palladiumlegirungen. Das Palladium giebt mit vielen Metallen Legirungen, von denen jedoch nur sehr wenige eine technische Anwendung finden. Palladium-Amalgam erhält man, nach Wollaston, durch Zersetzung der wässerigen Lösung eines Palladiumsalzes mit überschüssigem Quecksilber, welches man längere Zeit damit bewegt, als eine weiche Masse; bei einem Ueberschusse des Palladiumsalzes jedoch erscheint das Amalgam als ein graues Pulver, bestehend aus 2 Aeq. Palladium und 1 Aeq. Quecksilber; letzteres entweicht erst beim Weissglühen. — Antimon vereinigt sich, nach Fischer, unter Feuerentwickelung mit dem Palladium zu einer spröden Legirung; eben so verhält sich das Arsen. — Barium vereinigt sich vor dem Knallgasgebläse mit Palladium zu einer silberweissen Legirung, welche sich in 24 Stunden mit Oxyd überzieht (Clarke). — Die Bleilegirung, welche, nach Fischer, unter Feuererscheinung entsteht, zeigt ein specif. Gew. von 12,0, ist grau, sehr hart und spröde und von feinkörnigem Bruche. — Die Legirung mit Eisen ist sehr spröde; dagegen eignet sich eine Legirung von 1 Thl. Palladium mit 100 Thln. Stahl vorzüglich für physikalische Instrumente, die auf der Schneide vollkommen glatt seyn müssen. — Mit Gold bildet das Palladium mehrere Legirungen; die Verbindung geschieht ohne Feuerentwickelung. 1 Thl. Palladium auf 1 Thl. Gold giebt eine graue Legirung, von der Farbe des Stabeisens, weniger ductil als die Bestandtheile für sich, von grobkörnigem Bruche. 1 Thl. Palladium auf 4 Thle. Gold giebt eine weisse, harte und dabei ductile Legirung; eine Legirung von 1 Thl. Palladium und 6 Thln. Gold ist fast rein weiss. — Kupfer und Palladium vereinigen sich ohne Feuererscheinung; 4 Thle. Kupfer geben mit 1 Thl. Palladium eine weisse, ductile, gleiche Theile beider Metalle eine gelbbraune, spröde Legirung, härter als Stabeisen, und vor dem Knallgasgebläse ein blasses, sehr politurfähiges, von der Feile leicht anzugreifendes, ziemlich leicht schmelzbares Metall (Clarke). — Durch Vereinigung von Nickel und Palladium vor dem Knallgasgebläse wird eine ungemein glänzende, sehr dehnbare Legirung erhalten (Clarke). — Gleiche Theile Platin und Palladium vereinigen sich etwas über dem Schmelzpunkte des Palladiums zu einem grauen Metalle von der Härte des Stabeisens und einem specif. Gew. = 15,141; weniger ductil als die Goldlegirung (Chenevix). — Eine Legirung von 1 Thl. Silber mit 9 Thln. Palladium wird von den Zahnärzten angewandt. Die Zinklegirung ist sehr spröde, ebenso die Legirung aus gleichen Theilen Zinn und Palladium; letztere ist etwas weicher als Stabeisen und von feinkörnigem Gefüge. — Gleiche Theile Wismuth und Palladium liefern eine graue Legirung von der Härte des Stahls. *Gr.*

Palladiumoxyde. Man kennt bis jetzt drei Verbindungen des Palladiums mit Sauerstoff: Palladiumsuboxyd, Palladiumoxydul und Palladiumoxyd; ausser diesen erwähnt Fischer auch noch eines Hyperoxyds, welches sich bei Zersetzung des salpetersauren Palladiumoxyduls im Kreise der Volta'schen Säule am + Pole ausscheidet.

Palladiumsuboxyd, Pd_2O, von Kane entdeckt, wird erhalten, wenn man das aus dem Palladiumchlorür durch kohlensaures

Kali niedergeschlagene basisch-kohlensaure Palladiumoxydul in einer Retorte bis zum anfangenden Glühen so lange erhitzt, als noch etwas entweicht. Es bildet ein russschwarzes Pulver, welches erst im strengen Glühen seinen Sauerstoff verliert und von Säuren in Palladiumoxydul und Metall verwandelt wird.

Palladiumoxydul, PdO. Man erhält es wasserfrei durch Zersetzung des salpetersauren Palladiumoxyduls bei mässiger Hitze, sowie durch Erhitzen eines Palladiumoxydulsalzes mit kohlensaurem Kali bis zum anfangenden Glühen und Ausziehen mit Wasser. Es ist ein dunkelgraues bis schwarzes, metallähnliches Pulver, schwer löslich in Säuren und wird durch Glühen, unter Sauerstoffentwickelung zu Metall reducirt. Das Palladiumoxydulhydrat wird als dunkelbrauner Niederschlag beim Fällen der wässerigen Lösung eines Oxydulsalzes durch überschüssiges kohlensaures Kali oder Natron erhalten; es verliert bei gelindem Glühen sein Wasser und wird erst in starker Glühhitze zu Metall reducirt (Berzelius). In Säuren ist das Hydrat leicht löslich.

Palladiumoxydulsalze. Die Verbindungen des Oxyduls mit Säuren sind meistens braun und roth gefärbt, schmecken schrumpfend, nicht metallisch; sie sind theils löslich, theils unlöslich und werden durch Glühen zersetzt, wobei metallisches Palladium entsteht; durch Wasserstoffgas erfolgt die Reduction schon bei gelinder Wärme. Die löslichen Palladiumoxydulsalze werden durch Kalilauge gelbbraun gefällt; der Niederschlag löst sich im Ueberschuss des Fällungsmittels wieder auf. Ammoniak bewirkt keine Fällung; durch Ueberschuss des Fällungsmittels wird die Lösung entfärbt. Kohlensaure und doppelt-kohlensaure Alkalien erzeugen braune Niederschläge, die sich im Ueberschuss der Fällungsmittel wieder lösen; beim Kochen dieser Lösungen färben sie sich zuerst braun und setzen zuletzt einen braunen Niederschlag ab. Phosphorsaures Natron erzeugt einen braunen Niederschlag; Oxalsäure nur in ganz neutralen Lösungen ebenfalls einen braunen Niederschlag. Kaliumeisencyanür und -Cyanid bewirken nach einiger Zeit grünliche, gallertartige Niederschläge; Quecksilbercyanid eine gelblichweisse Fällung. Eisenvitriol, Zinnchlorür, sowie metallisches Eisen und Zink fällen das Palladium metallisch als schwarzes Pulver. Jodkalium bewirkt einen schwarzen Niederschlag von Jodpalladium. Schwefelwasserstoffgas und Schwefelammonium fällen schwarzes Schwefelpalladium, unlöslich im Ueberschuss des letzteren; löslich in Chlorwasserstoffsäure.

Palladiumoxyd, PdO_2. Ist bisher im isolirten Zustande noch nicht abgeschieden. Aus der Lösung des Palladiumchlorids fällen die reinen und kohlensauren Alkalien einen braunen Niederschlag, worin das Oxydhydrat mit dem Alkali verbunden ist. Bei mässigem Erhitzen dieser Verbindung verliert das Oxyd die Hälfte und bei höherer Temperatur allen Sauerstoff. Geschieht die obige Fällung in der Hitze, so entsteht ein schwarzer Niederschlag, welcher wasserfreies Oxyd enthält. Das Hydrat löst sich nur langsam in Säuren mit gelber Farbe; in concentrirter Chlorwasserstoffsäure löst es sich unzersetzt, unter Bildung von Kalium-Palladiumchlorid, von beigemengtem Kali herrührend;

dagegen entwickelt es mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure Chlor. — Die Palladiumoxydsalze sind fast ganz unbekannt. *Gr.*

Palladiumschwamm. Von Pleischl durch Ausglühen des Cyanpalladiums dargestellt; glüht, wie Platinschwamm im Wasserstoffgasstrome fort. *Gr.*

Palladiumseleniet, Selenpalladium, PdSe. Beide Körper vereinigen sich rasch und unter Wärmeentwickelung zu einer grauen, nicht schmelzbaren Verbindung, welche vor dem Löthrohre Selendampf entwickelt, und ein selenhaltiges, grauweisses, sprödes und krystallinisches Metallkorn liefert (Berzelius). *Gr.*

Palladiumsulfuret, Schwefelpalladium, PdS. Das Palladium vereinigt sich in der Hitze mit dem Schwefel unter Erglühen zu einer bläulichweissen, metallglänzenden, sehr harten Verbindung, dem Schwefelpalladium, welches einen glänzenden, blätterigen Bruch besitzt und den Schmelzpunkt des Silbers hat. Auf nassem Wege, durch Fällen eines Palladiumoxydulsalzes oder des Palladiumchlorürs erhalten, ist es ein schwarzes Pulver, etwas ins Bläuliche spielend und von halbmetallischem Glanze. Das Palladiumsulfuret oxydirt sich beim Rothglühen an der Luft sehr langsam zu basisch-schwefelsaurem Palladiumoxydul; in einem Strome von Chlorgas erhitzt, bildet sich Chlorschwefel und Palladiumchlorür. *Gr.*

Palmbutter syn. mit Palmöl, s. Fette.

Palmin, palminsaures Lipyloxyd, Ricinelaidin, ricinelaidinsaures Lipyloxyd, findet sich nicht fertig gebildet in der Natur; wurde von Boudet [1]) bei Versuchen über die Einwirkung der salpetrigen Säure auf fette Oele entdeckt, später von Playfair [2]) weiter untersucht.

Zusammensetzung des Palmin: $C_3 H_2 O . C_{34} H_{32} O_5$ nach Playfair (vergl. unten Palminsäure).

Palmin ist aus Glycerin und Palminsäure noch nicht dargestellt worden; bis jetzt hat man es nur durch Einwirkung von salpetriger Säure auf das im Ricinusöl enthaltene fette ricinölsaures Lipyloxyd nach der für Darstellung des Elaidin aus Olein (vergl. diese Artikel) angeführten Methode gewonnen. Das Ricinusöl erstarrt in Berührung mit salpetriger Säure allmälig, doch langsamer als unter gleichen Verhältnissen das Olein, zu einer butterartigen Masse, welche stark gepresst und dann in kochendem Weingeist gelöst wird. Was sich beim Erkalten der Lösung auf 0° ausscheidet, wird nochmals gepresst und wiederholt in heissem Alkohol oder Aether aufgelöst.

Nach Boudet sollte sich auch durch Einwirkung von schwefliger Säure auf Ricinusöl Palmin bilden, eine Beobachtung, welche Saalmüller nicht bestätigen konnte (vergl. Oelsäure Bd. V, S. 651).

Aus der alkoholischen oder ätherischen Lösung scheidet sich das Palmin während des Erkaltens oder Verdunstens in undurchsichtigen

---

[1]) Annal. de Chim. et de Phys. L, 391. — Berzelius Jahresber. Bd. XIII, S. 289.

[2]) Philosoph. Magazin, XXIX, 475. — Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. LX, S. 322.

weissen Körnern ohne Spur von Krystallisation ab; bei 43° C. (Playfair), bei 62 — 66° (Boudet) schmilzt es zum farblosen Oel, welches abgekühlt amorph mit wachsartigem Bruch erstarrt; nach einiger Zeit wird es ganz hart und glasbrüchig. Das Palmin besitzt einen eigenthümlichen, besonders beim Erhitzen mit Wasser bemerkbaren Geruch, ist in Aether und heissem Alkohol sehr leicht löslich.

Mit starken Basen erhitzt, wird das Palmin verseift und liefert Glycerin und palminsaures Metalloxyd.

Der trockenen Destillation unterworfen, zerfällt es in Akrolein, Kohlenwasserstoffe und Oenanthol (Bertagnini [1]). *Ml.*

Palminsäure, syn. Ricinelaidinsäure, wurde entdeckt von Boudet, näher untersucht von Playfair.

Zusammensetzung der nach a) erhaltenen Säure: $HO . C_{34}H_{32}O_5$, der nach b) erhaltenen Säure: $C_{34}H_{32}O_5$.

Die Palminsäure entsteht durch Einwirkung der salpetrigen Säure auf Ricinölsäure, frei oder mit Lipyloxyd verbunden; sie wird dargestellt:

a) durch Verseifen des Palmin mittelst Kali- oder Natronlauge, und Zersetzen des Salzes mittelst Salzsäure;

b) durch Behandlung der Ricinölsäure mit salpetriger Säure; die Reinigung beider Producte nach a) und b), erfolgt durch wiederholtes Auflösen in Weingeist und Krystallisation.

Die Palminsäure schmilzt unter 50° C. (Boudet), bei 44,2° nach a) dargestellt, bei 45 — 46° nach b) dargestellt (Playfair); beim Erkalten erstarrt sie zu seideglänzenden, sternförmig vereinigten Nadeln; hat einen, besonders beim Schmelzen hervortretenden, nicht unangenehmen Geruch, löst sich äusserst leicht in Aether und kochendem Alkohol und röthet in Lösung das blaue Lackmus. Aus der heiss gesättigten alkoholischen Lösung scheidet sie sich zum Theil in regelmässigen Nadeln aus, zum Theil mit Alkohol verbunden in Tropfen, welche erst später erstarren.

Durch Verseifung und Wiederabscheidung geht die nach b) gewonnene, wie es scheint, wasserfreie Palminsäure in das Hydrat a) über (Playfair).

Durch trockene Destillation wird die Palminsäure fast vollständig zersetzt; das einzige näher untersuchte Product ist das Oenanthol.

Nach den zur Zeit vorliegenden, allerdings noch unvollständigen Untersuchungen scheint die Palminsäure für die Ricinusölsäure dasselbe zu seyn, was die Elaidinsäure für die Oelsäure — mit grösster Wahrscheinlichkeit haben demnach Ricinölsäure und Palminsäure dieselbe elementare Zusammensetzung und gehören beide zu der Reihe der fetten Säuren von der Formel: $C_{2(n+1)}H_{2n}O_4$. Leider ist aber auch die Ricinölsäure noch nicht so vollständig untersucht, dass aus ihrer Constitution Schlüsse für die Palminsäure gezogen werden dürften. Vielleicht ist ein Resultat von dem Zersetzungsproduct zu erwarten, welches aus den betreffenden Säuren beim Schmelzen mit überschüssigem Kalihydrat entstehen und ein Analogon der Olidinsäure seyn müsste. Am auffälligsten sind die Angaben über die

[1]) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. LXXXV, S. 282.

Schmelzpunkte des Palmin und der Palminsäure, für welche letztere doch ein um wenigstens 12° C. höherer Schmelzpunkt zu erwarten wäre.
Ml.

Palminsaure Salze. Die Palminsäure geht mit den Metalloxyden und deren Carbonaten unter Austreibung der Kohlensäure Verbindungen ein, welche den gewöhnlichen sogenannten Seifen in ihren Eigenschaften sehr nahe stehen. Die Salze mit alkalischer Basis sind löslich in Wasser und Weingeist, reagiren alkalisch, trocknen zu amorphen Massen ein, werden aus der wässerigen Lösung durch Kochsalz abgeschieden; sie verwandeln sich leicht in saure Salze, welche, in Wasser unlöslich, aus Weingeist krystallisirt erhalten werden können. Aus den Alkalisalzen werden die Verbindungen mit anderen Metalloxyden am leichtesten durch wechselseitige Zersetzung mit einem löslichen Salz angestellt; sie sind in Wasser unlöslich, zum Theil löslich in heissem Alkohol und daraus krystallisirbar.

Palminsaures Aethyloxyd, $C_4H_5O \cdot C_{34}H_{32}O_5$, wird dadurch erhalten, dass man in die alkoholische Lösung der Palminsäure Salzsäuregas leitet und nach der Einwirkung derselben Wasser zubringt; beim Erkalten krystallisirt der Aether heraus; er schmilzt bei 16,1° C., ist in kaltem Weingeist wenig löslich, leicht in heissem und in Aether (Playfair).

Palminsaurer Baryt, $BaO \cdot C_{34}H_{32}O_5$, wird aus dem Kalisalz durch Versetzen mit Chlorbarium erhalten, bildet ein weisses, seifig anzufühlendes Pulver (Playfair).

Palminsaures Bleioxyd, der vorigen Verbindung entsprechend dargestellt, ist ein weisses, in Alkohol lösliches Pulver. Die Zusammensetzung fand Playfair nicht constant.

Palminsaures Kali wird durch Kochen von Palminsäure mit überschüssigem Kalicarbonat, Eindampfen und Ausziehen mit heissem Wasser erhalten.

Palminsaurer Kalk, eine dem Barytsalz ähnliche Verbindung.

Palminsaures Kupferoxyd, wie das Barytsalz dargestellt; ist ein grünes Pulver, welches sich in Weingeist löst, aber bei längerem Kochen einen Niederschlag von basisch-palminsaurem Kupferoxyd erzeugt.

Palminsaures Lipyloxyd, vergl. Palmin.

Palminsaure Magnesia, ein weisses Salz, das unter 100° C. schmilzt und sich leicht in warmem Alkohol mit alkalischer Reaction löst.

Palminsaures Silberoxyd, $AgO \cdot C_{34}H_{32}O_5$, wird durch Fällen der wässerigen Kalisalzlösung mit salpetersaurem Silberoxyd gewonnen; der weisse Niederschlag wird im Finstern gewaschen und getrocknet; es bildet dann ein in Wasser, Alkohol und Aether unlösliches, in Ammoniak lösliches Pulver. *Ml.*

Palmitin, syn. Palmstearin, palmitinsaures Lipyloxyd, palmitylsaures Lipyloxyd, palmstearinsaures Lipyloxyd, wurde zuerst von Zier als eigenthümliches Fett im Palmöl bemerkt, dann von Frémy [1]) und Schwarz [2]) näher untersucht, fer-

---

[1]) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. XXXVI, S. 44.
[2]) Ibid. Bd. XXXVI, S. 50.

ner von Sthamer[1]) im japanischen Wachs aufgefunden und in neuerer Zeit von mehreren Forschern (vergl. Palmitinsäure) als häufiger Bestandtheil der meisten natürlichen Fette nachgewiesen, bis endlich vor Kurzem auch die Darstellung aus den Bestandtheilen gelungen ist (vergl. palmitinsaures Lipyloxyd).

Nach der gewöhnlichen Annahme ist das Palmitin neutrales palmitinsaures Lipyloxyd, $C_3 H_2 O . C_{32} H_{31} O_3$, oder nach Sthamer $C_3 H_3 O_2 . C_{32} H_{31} O_3$; mit grösserer Wahrscheinlichkeit aber ist es saures palmitinsaures Lipyloxyd (vergl. unten): $C_3 H_2 O . C_{32} H_{31} O_3 + HO . C_{32} H_{31} O_3$.

Aus dem Palmöl (Bd. III, S. 106) wird das Palmitin dadurch erhalten, dass man jenes schmilzt, darauf wieder erkalten lässt, bis es die Consistenz eines Muses angenommen hat, und mit einer auf die betreffende Temperatur des Fettes erwärmten Presse stark presst, wodurch hauptsächlich die obigen Bestandtheile entfernt werden. Der Pressrückstand wird nun im möglichst zertheilten Zustande mit Weingeist ausgekocht, aus welcher beim Erkalten vorzüglich das Palmitin sich abscheidet, während die freie Palmitinsäure nebst dem Rückstand an obigen Theilen gelöst bleibt. Nachdem letztere Operationen wiederholt worden sind, bis das Palmitin keinen höheren Schmelzpunkt mehr annimmt, vollendet man die Reinigung durch Umkrystallisiren aus Aether. Einen etwa verbleibenden gelblichen Schein verliert das Palmitin leicht, wenn es der Einwirkung von Licht und Luft ausgesetzt wird.

Aus japanischem Wachs (siehe dieses, Artikel: Pflanzenwachs) wird das Palmitin durch wiederholte Krystallisation aus Weingeist und aus Aether gewonnen.

Das aus Palmöl abgeschiedene Palmitin krystallisirt aus einer heiss gesättigten ätherischen Lösung in feinen farblosen Nadeln, welche über 48° C. schmelzen und beim Erkalten halbdurchscheinend, wachsähnlich erstarren; diese Masse ist spröde und leicht zu pulvern, fast unlöslich in Alkohol, der selbst kochend nur eine geringe, beim Erkalten in Flocken sich absetzende Menge aufnimmt, dagegen leicht löslich in Aether.

Ueber die Eigenschaften des jedenfalls nicht bloss aus reinem Palmitin bestehenden japanischen Wachses siehe Artikel: Pflanzenwachs.

Ein von Scharling[2]) aus dem Ricinusöl (vergl. diesen Artikel) gewonnenes Fett, welches Palmitin zu seyn scheint, schmolz bei 44° C. Für das gewöhnliche Palmitin nimmt Duffy[3]), wie für mehrere andere natürliche Fette, drei Modificationen an, welche durch verschieden starkes und andauerndes Erhitzen aus dem gewöhnlichen Palmitin, nach Analogie der verschiedenen Modificationen des Schwefels, aus einander entstehen und von denen eine den Schmelzpunkt von 46° (Erstarrungspunkt 45,5°), die andere von 61,7°, die dritte von 62,8° C. zeigt. Theils hieraus, theils aus der wahrscheinlichen Existenz von Palmitinen, welche Palmitinsäure und Lipyloxyd in verschiedenen Verhältnis-

[1]) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. XLIII, S. 335.
[2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLV, S. 434.
[3]) Ibid. Bd. LVII, S. 335 und Bd. LVIII, S. 358.

sen enthalten, mögen sich manche in der Geschichte des Palmitins auftretende Erscheinungen erklären lassen.

Im Palmöl geht das Palmitin allmälig in freie Palmitinsäure über, so dass in sehr altem Palmöl nur wenig unverändertes Palmitin mehr vorhanden ist.

Mit starken Basen bei Gegenwart von Wasser erhitzt, liefert das Palmitin palmitinsaures Metalloxyd und Glycerin.

Unter Abschluss der Luft wird es bei höheren Hitzegraden so zersetzt, dass sich im Destillat hauptsächlich Palmitinsäure und Acrolein finden.

Durch längeres Kochen mit Salpetersäure wird es zum grössten Theil in Bernsteinsäure verwandelt. *Ml.*

Palmitinsäure, syn. Palmitylsäure, Palmstearinsäure, identisch mit Olidinsäure, kommt theils als Hydrat vor im Palmöl (daher der Name), theils mit Lipyloxyd verbunden, ebendaselbst (Frémy, Stenhouse, Schwarz[1]), ferner im japanischen Wachs (Sthamer), in den Kaffeebohnen (Rochleder[2]), im Cocosnussöl (Görgey[3]), wahrscheinlich im Ricinusöl (siehe diesen Artikel), ferner nach Heintz im Menschenfett[4]), im Hammelfett[5]), im Rindstalg[6]), in der Kuhbutter[7]), überhaupt in allen Fettarten, in welchen Margarin gefunden worden ist; theils mit Melissinäther verbunden im Bienenwachs (Brodie[8]), theils mit Cetyloxyd verbunden im Walrath (Heintz[9]).

Formel: $HO . C_{32}H_{31}O_3$, rationelle Formel nach Kolbe: $HO . (C_{30}H_{31})^\frown C_2, O_3$.

Pohl[10]) glaubt, der Palmitinsäure nach neuer Berechnung der zahlreichen Analysen oben erwähnter Chemiker die Formel $C_{30}H_{30}O_4$ zutheilen zu müssen.

Die Palmitinsäure entsteht:

1) durch Verseifen des Palmitins mit kaustischen Alkalien, auf gleiche Weise aus dem Bienenwachs und dem Walrath;

2) durch trockene Destillation der genannten Substanzen (aus dem Bienenwachs, Poleck[11]);

3) durch Schmelzen mit überschüssigem Kalihydrat aus der Oelsäure (s. d. Bd. V, S. 652) und aus dem Aethal. (Das Aethal betrachtet Heintz als ein Gemenge von dem Alkohol der Palmitinsäure, $C_{32}H_{34}O_2$, dem er den Namen Aethal belässt, und von dem Alkohol der Stearinsäure, $C_{36}H_{38}O_2$, den er Stethal genannt hat; beim Schmelzen mit überschüssigem Kali-Kalk entstehen nach dem Schema: $C_{2n}H_{2(n+1)}O_2 + 4O = C_{2n}H_{2n}O_4 + 2HO$, Palmitinsäure und

---

[1]) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. LX, S. 69.
[2]) Ibid. Bd. L, S. 230.
[3]) Ibid. Bd. LXVI, S. 290.
[4]) Annal. der Physik Bd. LXXXIV, S. 253.
[5]) Ibid. Bd. LXXXVII, S. 555.
[6]) Ibid. Bd. LXXXIX, S. 579.
[7]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LX, S. 301.
[8]) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. LXX, S. 144.
[9]) Annal. der Phys. Bd. LXXXVII, S. 21, 267, 553. — Heintz Lehrbuch der Zoochemie, Artikel Palmitinsäure.
[10]) Pharmac. Centralbl. 1853, Nro. 38.
[11]) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. LXVII, S. 174.

Stearinsäure, welche zusammen die sogenannte Aethalsäure bilden. Als natürliche Folgerung behauptet Heintz nun auch, dass der Aethaläther Fridau's, das Cetyloxyd [s. Supplement S. 759] und dessen Verbindungen Gemenge aus den der Palmitinsäure und der Stearinsäure zugehörigen Aethyloxyden und Aethylverbindungen seyen.)

4) Durch Auflösen des Palmitins in Schwefelsäurehydrat und Fällen mit Wasser.

Die Palmitinsäure wird gewöhnlich aus dem Palmöl in folgender Weise dargestellt: Man verseift das Palmöl mit ätzender Natronlauge, salzt mit Kochsalz aus und zerlegt die abgenommene Seife durch Kochen mit verdünnter Salzsäure. Die resultirenden fetten Säuren werden, nachdem sie wiederholt mit Wasser umgeschmolzen worden, in heissem Alkohol gelöst. Was sich beim Erkalten desselben abscheidet, wird unter starkem Druck ausgepresst und so lange aus Weingeist umkrystallisirt, bis der Schmelzpunkt nicht mehr steigt.

Aus dem Menschenfett, der Kuhbutter u. s. w. gewinnt Heintz die Palmitinsäure, indem er die kochende, alkoholische Lösung der möglichst von Oelsäure gereinigten Margarinsäure einer wiederholten partiellen Fällung unterwirft. Zu dem Ende wird von essigsaurem Bleioxyd ein Drittheil des Gewichts der Lösung oder zwei Siebentheil von essigsaurem Baryt in kochender alkoholischer Lösung zugesetzt; die Flüssigkeit, die über dem nach vollständigem Erkalten entstandenen Niederschlag steht, filtrirt und presst man vom Ungelösten ab, versetzt sie darauf mit den genannten Salzen im Ueberschuss und scheidet aus dem neuen Niederschlag die fette Säure durch Kochen mit verdünnter Salzsäure. Die fette Säure wird auf gleiche Weise wie oben behandelt, bis die im Niederschlag befindliche Säure denselben Schmelzpunkt zeigt wie die in Lösung verbleibende, nicht ausgefällte; ist dies erreicht, so vereinigt man beide Portionen und erhält durch Umkrystallisiren aus Weingeist die reinste Palmitinsäure.

Das Palmitinsäurehydrat krystallisirt aus der alkoholischen Lösung in Form feiner, büschelförmig vereinigter Nädelchen, welche bei 62° C. (61° Duffy, 60° Schwarz) schmelzen und bei 59° (Duffy, 58° Schwarz) wieder erstarren, und zwar zu einer weissen, perlmutterglänzenden, schuppig krystallinischen Masse. In Wasser ist die Palmitinsäure unlöslich, wenig löslich in kaltem Alkohol, reichlich in heissem und in Aether; die Lösungen röthen Lackmus. Sie löst sich auch in concentrirter Schwefelsäure und ist daraus durch Wasser unverändert fällbar.

Unter Abschluss der Luft kann sie über 300° C. zum grössten Theil unverändert destillirt werden, das Destillat ist etwas kohlenstoffreicher, leichter schmelzbar, giebt aber durch Auflösen in Weingeist wieder reine Palmitinsäure.

Dieser fetten Säure ähnlich, mit ihr vielleicht im reinsten Zustand identisch, sind: die Bogbuttersäure (Supplement S. 599), welche neuerdings von Brazier[1]) wieder untersucht und Butyrolimnosäure genannt worden ist; die Stillistearinsäure von Borck[2]), die

---

[1]) Chem. Gazette 1851. — Liebig u. Kopp, Jahresber. 1852, S. 520.
[2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLIX, S. 395

Madiasäure von Luck[1]); die Ricinstearinsäure von Scharling[2]).

Palmitinsäure mit Stearinsäure, in dem Verhältnisse von ungefähr 9 Thln. zu 1 Thl. gemengt, bildet, nach Heintz, die bisher unter dem Namen Margarinsäure bekannte fette Säure. Die Zerlegung erfolgt nach der bei Darstellung der Palmitinsäure beschriebenen Methode der partiellen Fällung mittelst essigsauren Bleioxyds, Baryts oder Magnesiumoxyds.

Wenn in obigem Verhältniss Palmitinsäure und Stearinsäure zusammengeschmolzen werden, so erstarrt das Gemisch genau wie Margarinsäure in langen farblosen, durch einander gewirrten Nadeln von 60° C. Schmelzpunkt.

Auch Gössmann[3]) hat in seiner aus dem Fett der Canthariden abgeschiedenen Margarinsäure, von Heintz veranlasst, Palmitinsäure als einen Bestandtheil aufgefunden.

In einem anderen Verhältnisse, so dass die Palmitinsäure noch mehr vorwaltet, geben beide genannte Säuren, nach Heintz, die unter dem Namen Aethalsäure beschriebene fette Säure.

Verwandlungen: Durch Chlor wird die Palmitinsäure im festen Zustand nicht angegriffen, dagegen sehr energisch bei 100° C. Wenn man in die unter Wasser geschmolzene Säure Chlor einleitet, so werden allmälig 4 Atome Wasserstoff durch 4 Atome Chlor unter Bildung von 4 Atomen Salzsäure ersetzt und man erhält die Säure $C_{32}\left\{\begin{matrix}H_{28}\\Cl_4\end{matrix}\right\}O_4$; im directen Sonnenlicht geht die Einwirkung noch weiter, es wird nach und nach fast sämmtlicher Wasserstoff verdrängt. Bei dieser Chlorirung verliert die Palmitinsäure die Fähigkeit, nach dem Erkalten zu erstarren, die vierfach gechlorte Säure ist von öliger Consistenz, mit höherem Chlorgehalt wird sie harzig. Die Sättigungscapacität scheint sich in diesen Substitutionsproducten nicht zu verändern; sie verbinden sich mit Basen zu seifenartigen Salzen, die aber meist einen Ueberschuss an Säure zeigen (Frémy).

Durch kaustische Alkalien geht die Palmitinsäure bei höherer Temperatur in das entsprechende Keton, in Palmiton, $C_{31}H_{31}O_3$, oder $C_{62}H_{62}O_2$ über, nach folgendem Schema:

$$CaO\ .\ C_{32}H_{31}O_3 = CaO\ .\ CO_2 + C_{31}H_{31}O.$$

In reinem Zustand ist das Palmiton nicht bekannt; nach Heintz bildet es, mit etwas Stearon gemengt, zum grössten Theil das Aethalon, welches Piria[4]) durch Destillation der Aethalsäure mit überschüssigem Kalk und mehrmaliges Umkrystallisiren des Destillats aus Weingeist in kleinen perlmutterglänzenden Blättchen, obiger Formel entsprechend zusammengesetzt, dargestellt hat.

Durch Sauerstoff wird die Palmitinsäure, wenn man sie einige Zeit an der Luft auf 250° bis 300° C. erhitzt, unter Abgabe von 1 Atom Kohlenstoff und 1 Atom Wasserstoff in Palmitonsäure verwandelt:

$$\underbrace{HO\ .\ C_{32}H_{31}O_3}_{\text{Palmitinsäurehydrat}} - C - H = \underbrace{HO\ .\ C_{31}H_{30}O_3}_{\text{Palmitonsäurehydrat}}.$$

[1]) Dieses Handwörterbuch Bd. V, S. 13.
[2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLV, S. 434.
[3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXIX, S. 123 — 125.
[4]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LV, S. 322.

Bei höherer Temperatur entzündet sie sich und verbrennt mit hellleuchtender Flamme (Schwarz). *Ml.*

Palmitinsaure Salze. Die Verbindungen der Palmitinsäure gleichen in allen Beziehungen sehr den im Artikel: Margarinsaure Salze (Bd. V, S. 129) beschriebenen; in Wasser und in Weingeist sind nur die Alkalisalze löslich; die Salze, welche als Basis eine alkalische Erde oder ein Schwermetalloxyd enthalten, sind unlöslich in Wasser, meist auch in Weingeist; von Aether werden beide Classen von Salzen nicht gelöst. Die Verbindungen mit den organischen Aethyloxyden dagegen lösen sich leicht in Aether, weniger in Weingeist.

Palmitinsaures Aethyloxyd, $C_4H_5O . C_{32}H_{31}O_3$; ($C_4H_5O . C_{32}H_{31}O_3 + HO . C_{32}H_{31}O_3$ nach Frémy und Schwarz) wird dargestellt durch Einleiten von Salzsäuregas in eine alkoholische Lösung der Palmitinsäure; es scheidet sich allmälig in Tropfenform ab, und wird durch Waschen mit Weingeist von unveränderter Säure befreit. Diese Verbindung entsteht auch durch Einwirkung von Aethyloxyd-Natrium auf Palmitin (vergl. unten palmitinsaures Amyloxyd); sowie durch Erhitzen von Aether oder Alkohol mit Palmitinsäure in hermetisch verschlossenen Glasröhren auf 360° C. (Berthelot).

Der Palmitinsäureäther kann aus einer verdünnten alkoholischen Lösung bei 5° bis 10° C. in langen flachen Nadeln krystallisirt erhalten werden, welche bei 24,2° C. (21,5° nach Duffy) schmelzen und bei 21° wieder zu einer blättrig krystallinischen Masse erstarren. Bei höherer Temperatur destillirt unter Abschluss der Luft der grösste Theil unverändert über (Heintz).

Palmitinsaures Ammoniumoxyd, $H_4NO . C_{32}H_{31}O_3$, durch unmittelbare Vereinigung der Bestandtheile zu erhalten, soll nach Frémy in kaltem Wasser unlöslich seyn (durch Ausscheidung eines sauren palmitinsauren Ammoniumoxyds?).

Palmitinsaures Amyloxyd, $C_{10}H_{11}O . C_{32}H_{31}O_3$, kann nach dem gewöhnlichen Verfahren bereitet werden dadurch, dass man eine Auflösung von Palmitinsäure in Amylalkohol mit Salzsäuregas behandelt. Es entsteht auch durch Erhitzen von Amylalkohol mit Palmitinsäure auf 250° C. (Berthelot). Von Duffy [1]) wurde es in folgender interessanten Weise dargestellt. Duffy löste Natrium in Amylalkohol, setzte Palmitin in zehnfacher Menge des Natrium, 1 Atom, hinzu und erhitzte einige Zeit zum Kochen. Zur Fällung des gleichzeitig entstandenen palmitinsauren Natrons ward die Flüssigkeit mit einer amylalkoholischen Lösung von Chlornatrium versetzt, worauf Duffy das Ganze der Destillation unterwarf und den Rückstand mit Wasser, Alkohol und Aether auszog. In letzterem Medium war das palmitinsaure Amyloxyd enthalten, während die ersten Glycerin und unorganische Salze aufnahmen. Wenn auf 1 Atom Natrium weniger als 1 Atom Palmitin angewandt wird, so vermindert sich die Ausbeute an palmitinsaurem Amyloxyd; bei dem Verhältniss von 2 Atomen Natrium auf 1 Atom Palmitin entsteht die gewünschte Verbindung nur noch in geringem Maasse.

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LVIII, S. 358.

Der Vorgang ist vielleicht folgender:

$$\underbrace{C_3 H_2 O \,.\, C_{32} H_{31} O_3 + HO \,.\, C_{32} H_{31} O_3}_{\text{Palmitin}} + \underbrace{NaO \,.\, C_{10} H_{11} O}_{\text{Amyloxydnatron}}$$

$$= \underbrace{NaO \,.\, C_{32} H_{31} O_3}_{\text{palmitins. Natron}} + \underbrace{C_{10} H_{11} O \,.\, C_{32} H_{31} O_3}_{\text{palmitins. Amyloxyd}} + \underbrace{C_3 H_3 O_2}_{\text{Glycerin (?)}}.$$

Das palmitinsaure Amyloxyd ist bei niederer Temperatur eine wachsartige Masse, schmilzt bei 9° C., verändert sich auch bei längerem Erhitzen mit überschüssiger Palmitinsäure nicht, und verhält sich in dieser Beziehung wie die Aethyl- und Methyl-Verbindung.

Palmitinsaurer Baryt, $BaO \,.\, C_{32} H_{31} O_3$, wird aus dem Natronsalz erhalten, wenn man dieses in alkoholischer Lösung mit concentrirter wässeriger Lösung von Chlorbarium oder mit einer spirituösen von essigsaurem Bariumoxyd fällt. Der ausgewaschene und getrocknete Niederschlag ist ein weisses, ausgezeichnet perlmutterglänzendes Pulver, das aus mikroskopischen, rechtwinklig krystallisirten Blättchen besteht. Beim Erhitzen zersetzt es sich, ohne vorher zu schmelzen (Heintz).

Palmitinsaures Bleioxyd, $PbO \,.\, C_{32} H_{31} O_2$, auf ähnliche Weise wie das Barytsalz dargestellt, ist ein schneeweisses Pulver, das aus mikroskopischen Blättchen besteht, bei einer Temperatur von 110° bis 120° C. flüssig wird und beim Wiedererkalten zu einer weissen, undurchsichtigen, amorphen Masse erstarrt (Heintz).

Palmitinsaures Cetyloxyd, syn. Palmäthal, $C_{32}H_{33}O \,.\, C_{32}H_{31}O_3$, bildet mit stearinsaurem Cetyloxyd gemengt im Wesentlichen den Walrath (Heintz a. a. O.).

Palmitinsaures Kali, saures: $KO \,.\, C_{32}H_{31} O_3 + HO \,.\, C_{32}H_{31}O_3 + 2\, HO$ (bei 100° C. getrocknet). Es wird gewonnen durch Verseifen des Palmitin mit Kalihydrat und Auflösen der Seife in heissem Weingeist; beim Erkalten desselben krystallisirt das Salz in schönen, concentrisch gruppirten, farblosen Nadeln; bei 100° C. schmilzt es zu einer durchscheinenden Masse (Schwarz).

Palmitinsaures Kupferoxyd, $CuO \,.\, C_{32} H_{31} O_3$, auf ähnliche Weise, wie das Barytsalz dargestellt, bildet es ein hellgrünlichblaues, sehr lockeres, aus sehr kleinen mikroskopischen Blättchen bestehendes Pulver. Allmälig erhitzt, schmilzt es zu einer grünen Flüssigkeit und zersetzt sich bei wenig höherer Temperatur (in Palmitonsäure? Heintz).

Palmitinsaures Lipyloxyd. Ueber das natürlich vorkommende siehe oben Palmitin; künstlich können nach Berthelot[1]) mehrere Verbindungen mit verschiedenem Gehalt an Lipyloxyd dargestellt werden:

1) Basisches palmitinsaures Lipyloxyd, von Berthelot Monopalmitin genannt, zusammengesetzt nach der Formel: $C_{38}H_{38}O_8 = C_3 H_2 O \,.\, C_{32} H_{31} O_3 + C_3 H_2 O \,.\, 3\, HO$.

Es entsteht, wenn gleiche Theile Palmitinsäurehydrat und Glycerin in einer hermetisch verschlossenen Röhre 26 Stunden lang auf 200° C. erhitzt werden. Die Säure bleibt über dem Glycerin gelagert und hat scheinbar keine Einwirkung erlitten, indem das entstehende Pal-

[1]) Journ. de Pharm. et de Chim. Bd. XXIV, S. 263. — Journ. f. prakt. Chem. Bd. LX, S. 198.

mitin gleichfalls in Glycerin unlöslich ist. Nach dem Erkalten trennt man die feste Schicht von dem überschüssigem Glycerin, schmilzt sie, fügt etwas Aether hinzu, dann gelöschten Kalk, um die noch unveränderte Palmitinsäure abzuscheiden, und erwärmt eine Viertelstunde auf 100° C. Hierauf erschöpft man die Masse mit kochendem Aether, während dessen Erkalten das Palmitin herauskrystallisirt. Der Vorgang wird durch folgendes Schema erläutert:

$$\underbrace{C_6 H_7 O_5 . HO}_{\text{Glycerin}} + \underbrace{HO . C_{32} H_{31} O_3}_{\text{Palmitinsäure}} - 2 HO = \underbrace{C_{38} H_{38} O_8}_{\text{basisch palmitins. Lipyloxyd.}}$$

Dasselbe Product resultirt aus der Einwirkung eines Salzsäurestroms auf das syrupartige Gemenge von Glycerin und geschmolzener Palmitinsäure bei einer Temperatur von 100° C., doch ist auf diesem Weg eine Beimengung von salzsaurem Lipyloxyd, von Berthelot Chlorhydrin genannt, schwer zu beseitigen. Der Vorgang ist derselbe als bei der Aetherification der fetten Säuren. Das reine basisch palmitinsaure Lipyloxyd schmilzt bei 58°, C. erstarrt wieder bei 45°. Die Eigenschaften sind die eines gewöhnlichen Fettes; mit Bleioxyd zusammengeschmolzen zerfällt es in Palmitinsäure von 61° C. Schmelzpunkt und Glycerin; wenn es mit Alkohol und Essigsäure während hundert Stunden auf 100° C. erhitzt wird, giebt es freies Glycerin, wie es auch das natürliche Palmitin thut.

2) Neutrales palmitinsaures Lipyloxyd, von Berthelot Dipalmitin genannt, ist zusammengesetzt nach der Formel: $C_{35} H_{35} O_6 = C_3 H_2 O . C_{32} H_{31} O_3 + 2 HO$.

Es entsteht durch Erhitzen gleicher Theile Glycerin und Palmitinsäure auf 100° C. während 5 Tagen; der Vorgang ist wie oben; ferner durch Erhitzen desselben Gemenges oder eines Gemenges von 1 Thl. des basischen Salzes mit 3 Thln. Palmitinsäure auf 275° C. während sieben Stunden, oder endlich durch Erhitzen des natürlichen Palmitin mit überschüssigem Glycerin auf 200° C. während eines Tages. Man reinigt das neutrale palmitinsaure Lipyloxyd durch Aether und Kalk, wie oben angegeben; es schmilzt bei 59° C., erstarrt wieder bei 51°, liefert mit Bleioxyd dieselben Körper wie die basische Verbindung.

3) Saures palmitinsaures Lipyloxyd, von Berthelot Tetrapalmitin genannt, hat die Zusammensetzung:

$$C_{67} H_{65} O_8 = C_3 H_2 O . C_{32} H_{31} O_3 + HO . C_{32} H_{31} O_3.$$

Zu seiner Gewinnung erhitzt man die basische Verbindung mit der 15- bis 20fachen Menge Palmitinsäure einige Stunden auf 270° C. Vorgang und Reinigung wie oben.

Diese Verbindung schmilzt bei 60° C., erstarrt wieder bei 46°, und ist identisch mit dem natürlich vorkommenden Palmitin.

Palmitinsaure Magnesia, $MgO . C_{32} H_{31} O_3$, wird durch wechselseitige Zersetzung analog dem Barytsalze dargestellt. Der schneeweisse, äusserst lockere, krystallinische Niederschlag löst sich in kochendem Alkohol und krystallisirt daraus bei gewöhnlicher Temperatur fast vollständig in mikroskopischen rechtwinkligen Blättchen. Bei ungefähr 120° C. schmilzt die Verbindung unverändert (Heintz).

Palmitinsaurer Melissinäther, syn. Myricin, vergleiche Bd. V, S. 414.

Palmitinsaures Methyloxyd, $C_2 H_3 O . C_{32} H_{31} O_3$, entsteht

durch gewöhnliche Aetherification der im Holzgeist gelösten Palmitinsäure vermittelst Salzsäuregas oder durch Erhitzen von Methylalkohol mit Palmitinsäure in verschlossenen Röhren auf 250° C.; ist ein fettartiger Körper, der bei 28° C. schmilzt und bei 22° wieder fest wird (Berthelot).

Palmitinsaures Natron, $NaO . C_{32} H_{31} O_3$, erhält man durch Verdampfen einer concentrirten wässerigen Lösung von kohlensaurem Natron mit weniger als 1 Atom Palmitinsäure und durch Ausziehen des Rückstandes mit kochendem Alkohol. Die Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer durchsichtigen Gallerte, die bei Gegenwart einer hinreichenden Menge Alkohol nach längerem Stehen zu blättrigen Krystallen sich umändert. Eingedampft ist es eine vollkommen weisse, amorphe Masse (Heintz).

Palmitinsaures Silberoxyd, $AgO . C_{32} H_{31} O_3$, wird aus dem vorigen Salz durch Fällen mit salpetersaurem Silberoxyd, das vollkommen neutral seyn muss, gewonnen, ist ein sehr voluminöses, weisses, leichtes Pulver, das selbst unter dem Mikroskop keine Spur von Krystallisation zeigt; am Tageslicht verändert es sich nicht (Heintz).

Palmiton s. Palmitinsäure, Verwandlungen.

Palmitonsäure,

syn. Palmitansäure (Berzelius), wurde von Frémy bemerkt, aber als isomer der Palmitinsäure betrachtet; von Schwarz[1]) als verschieden von letzterer und als eigenthümliche Säure erkannt.

Die Zusammensetzung der Palmitonsäure ist, nach Schwarz, $HO . C_{31} H_{30} O_3$ und besteht in 100 Thln. aus 74,67 Kohlenstoff, 12,45 Wasserstoff, 12,88 Sauerstoff.

Diese Säure entsteht aus der Palmitinsäure (vergl. diese) durch Erhitzen an der Luft, wobei 1 Atom Kohlenstoff und 1 Atom Wasserstoff oxydirt werden.

Man stellt die Palmitonsäure dar, indem man Palmitinsäurehydrat längere Zeit auf 250° bis 300° C. bei Luftzutritt erhitzt und das Product durch Umkrystallisiren aus Weingeist reinigt; oder indem man eine Art käuflichen Stearins, zu welchem die festen fetten Säuren des Palmöls, nachdem sie vorher durch Erhitzen an der Luft gebleicht worden sind, das Material liefern, wiederholt aus Weingeist umkrystallisirt, bis der Schmelzpunkt constant bleibt.

Die Palmitonsäure krystallisirt aus Alkohol in matten, blendendweissen, körnigen Massen oder bei grösserer Verdünnung und langsamer Abkühlung in sternförmig vereinigten Flocken, die aus mikroskopischen, rispenartig vereinigten Blättchen bestehen; sie ist geruch- und geschmacklos, unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Weingeist, reichlich in Aether und heissem Weingeist; die geschmolzene Säure röthet Lackmus und erstarrt bei 51° C. zu einer wachsartig durchscheinenden, auf der Oberfläche wellenförmigen, im Bruche faserigen Masse. Unter Abschluss der Luft kann sie fast unverändert destillirt werden.

Mit Salpetersäure von 1,20 specif. Gewicht erwärmt, wird die Palmitonsäure nur äusserst langsam unter schwacher Entwickelung von salpetriger Säure oxydirt und endlich in eine ölartige Substanz ver-

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LX, S. 58.

wandelt. Die aus den ersten Stadien der Zersetzung entnommenen Säureportionen enthalten noch unveränderte Palmitonsäure, welche durch Weingeist leicht im ursprünglichen Zustande gewonnen werden kann.

Pohl[1]) hält die Palmitonsäure für eine mit verschiedenen Zersetzungsproducten vermischte Palmitinsäure. *Ml.*

Palmitonsaure Salze wurden von Schwarz (a. a. O.) untersucht — sie zeigen die gewöhnlichen Eigenschaften der fettsauren Verbindungen: die Salze der Alkalien sind in heissem Wasser leicht löslich, gelatiniren beim Erkalten, trocknen zu amorphen Massen mit wenig Merkmalen der Krystallisation ein; sie lösen sich ferner in Weingeist, nicht in Aether. Mit diesen alkalischen Lösungen erzeugen die anderer Metallsalze amorphe Niederschläge, welche meist einen Ueberschuss an Säure besitzen, unlöslich in Wasser, kaum löslich in Weingeist oder Aether sind.

Palmitonsaures Aethyloxyd, $C_4H_5O . C_{31}H_{30}O_3$, auf gewöhnliche Weise aus der alkoholischen Lösung der Palmitonsäure durch Einleiten von Salzsäuregas gewonnen, scheidet sich bald in Tropfen aus, und wird vollständig durch Wasser gefällt. Bei 25° C. erstarrt der Palmitonsäureäther zur krystallinischen Masse, die wenig löslich in kaltem, leicht in siedendem Alkohol ist und aus dieser Lösung in breiten glänzenden, dem chlorsauren Kali ähnlichen, aber sehr weichen Blättern krystallisirt erhalten werden kann; im Wasser löst er sich nicht, unter Abschluss der Luft lässt er sich ohne Veränderung destilliren.

Palmitonsaures Ammoniumoxyd. Eine alkoholische Lösung der Säure giebt, mit überschüssigem Ammoniak versetzt, ein schwach krystallinisches Pulver, das sich in Wasser nicht vollkommen klar löst.

Palmitonsaurer Baryt konnte von Schwarz neutral nicht dargestellt werden; durch Fällung einer alkoholischen Lösung des Ammoniaksalzes mit wässeriger Chlorbariumlösung entstand ein saures Salz, durch Anwendung einer stark ammoniakalischen Barytlösung ein basisches: beide sind weisse käsige, in Alkohol kaum lösliche Verbindungen.

Palmitonsaures Bleioxyd, durch Fällen des Ammoniaksalzes mit essigsaurem Bleioxyd erhalten, ist ein weisses unlösliches Pulver.

Palmitonsaures Kali wird durch directe Vereinigung von Palmitinsäure mit Kalihydrat dargestellt; die Verbindung löst sich in heissem Weingeist und giebt beim Erkalten einen opodeldocähnlichen, durchscheinenden Seifenleim, der erst nach längerer Zeit dendritisch vereinigte Kryställchen liefert und endlich durch und durch weiss und opak wird; vergl. hiermit das Verhalten des palmitinsauren Kalis.

Palmitonsaures Silberoxyd. Durch Fällen des palmitonsauren Ammoniumoxyds mit salpetersaurem Silberoxyd unter möglichster Vermeidung überschüssigen Ammoniaks erhielt Schwarz ein weisses Salz von saurer Natur; es war unlöslich in Wasser und Weingeist,

---

[1]) Pharm. Centralbl. 1853, Nro. 38.

leicht löslich in Ammoniak, durch welches zugleich Bräunung bewirkt wurde. *Ml.*

Palmöl s. Fette. Bd. III, S. 106.

Palmwachs, *Cera di Palma*, stammt von *Ceroxylon Andicola*, einer in den Tropengegenden Amerikas einheimischen Palme, her. Der ganze, zwei Fuss dicke und funfzig Fuss hohe Stamm dieses Baums ist mit einer Schicht Wachs überzogen, welches man durch Abkratzen gewinnt und mit heissem Wasser reinigt. Ohne darin zu schmelzen, sammelt es sich im weichen Zustande auf der Oberfläche. Man formt Kugeln daraus, welche an der Luft getrocknet und zur Verminderung der Sprödigkeit gewöhnlich mit etwas Talg versetzt werden. So kommt es unter dem Namen Palmwachs in den Handel.

Das nicht mit Talg versetzte Palmwachs ist dunkelgelb, etwas durchscheinend, von muschligem Bruche. Es wird beim Reiben stark elektrisch, schmilzt bei einer den Siedepunkt des Wassers etwas übersteigenden Temperatur und verbrennt mit stark russender Flamme. In ätzenden Alkalien löst es sich bei längerer Einwirkung vollständig auf. Auch in Aether ist es löslich. Die Auflösung setzt beim langsamen Verdunsten sodaartige Krystalle ab. Durch Behandlung mit heissem Alkohol wird das Palmwachs in zwei Bestandtheile geschieden, nämlich in Wachs und Harz. Das erstere setzt sich aus der erkaltenden Lösung als eine Gallerte ab, welche durch wiederholtes Auflösen von anhängendem Harze befreit wird.

Letzteres erhält man durch Abdampfen des von der Gallerte abgegossenen Alkohols, erst auf zwei Drittel, wo sich noch ein wenig Wachs absetzt, dann auf ein Viertel, wo das Harz als glänzend weisse, krystallinische Masse ausgeschieden wird (*Bonastres Ceroxylin*). Die Mutterlauge schmeckt unerträglich bitter und enthält vielleicht ein Alkaloid.

Das vom Harze befreite Wachs schmilzt schon unter dem Siedepunkte des Wassers und ist im geschmolzenen Zustande wenig gefärbt, dem Bienenwachse sehr ähnlich, welchem es auch in der Zusammensetzung nahe kommt. Es ist von Boussingault und Lewy analysirt.

	Palmwachs.			Bienenwachs.
	Boussingault.		Lewy.	
	I.	II.		
C	81,8	81,6	80,73	81,8
H	12,5	13,3	13,30	12,8
O	5,7	5,1	5,97	5,4
	100,0	100,0	100,00	100,00.

Das Harz erfordert zum Schmelzen mehr als 100° C. Im geschmolzenen Zustande ist es bernsteinfarbig und zerspringt beim Erkalten in allen Richtungen. Ausser in Alkohol ist es auch in Aether und ätherischen Oelen löslich. Boussingault fand dasselbe zusammengesetzt wie folgt:

	I.	II.
C	83,1	83,7
H	11,5	11,5
O	5,4	4,8
	100,0.	100,0.

Hieraus berechnet sich die Formel: $C_{20}H_{16}O$. Es hat demnach dieselbe Zusammensetzung wie das von H. Rose untersuchte Elemiharz.

Ausser der oben genannten Palme, *Ceroxylon Andicola*, liefern auch noch andere Palmen eine Art Wachs, z. B. die im nördlichen Brasilien einheimische *Corypha cerifera* (Carnauba-Palme), auf deren Blättern sich eine dünne Schicht Wachs befindet, welches beim Trocknen derselben sich ablöst. Es ist sehr spröde, leicht zu pulvern und schmilzt bei + 83,5° C. In kochendem Weingeist und in Aether löst es sich auf und schlägt sich beim Erkalten als krystallinische Masse nieder. Lewy fand seine Zusammensetzung:

	I.	II.
C	80,36	80,29
H	13,07	13,07
O	6,57	6,64
	100,00	100,00.

Nach Teschemacher wird jährlich in die Vereinigten Staaten aus Cuba und den übrigen westindischen Inseln zum Zweck der Hutfabrikation eine ansehnliche Menge Palmblätter importirt, welche wahrscheinlich von *Chamaerops humilis* abstammen. Diese sind gleichfalls mit einem dünnen Ueberzuge von Wachs bedeckt. Teschemacher erhielt von einem einzigen Blatte durch Abstreifen mit dem Finger 90 Gran weisses, pulvriges Wachs und durch Ausziehen mit Alkohol noch 300 Gran, die etwas grau gefärbt waren. Mit geringen Mengen Alkohol behandelt, scheidet sich dieses Wachs in zwei ungleich lösliche Bestandtheile. *Wp.*

Palmwachsharz s. Ceroxylin.

Palmwein nennt man ein durch Gährung aus dem zuckerhaltigen Safte gewisser Palmen bereitetes Getränk. Auf Amboina benutzt man hierzu den Saft von *Arenga saccharifera Labill.* Ausserdem wird Palmwein gewonnen aus *Sagus*, *Raphia*, *Mauritia vinifera*, *Phoenix ductylifera*, *Cocos nucifera* u. a. In Südamerika bereitet man ein berauschendes Getränk, Pulga oder Pulque, aus dem Safte von *Fouroraea odorata*. *Wp.*

Palmzucker wird aus dem Safte mehrerer Palmen bereitet and soll, nach Stevens, im gereinigten Zustande mit dem Rohrzucker identisch seyn. Auf Java gewinnt man einen schwarzen, leicht feucht werdenden Zucker aus dem Safte von *Arenga saccharifera Labill.* Der sogenannte Ingar oder Lontarzucker wird in Ostindien aus dem Safte der Blüthenstengel von *Borassus flabellifer* dargestellt. Er ist gleichfalls hygroskopisch und soll, in grosser Menge genossen, Durchfall erregen. *Wp.*

Panacea, von πᾶν, alles, und ἀκέομαι, heilen, nannte man früher solche Arzneimittel, denen eine ganz besondere Heilkraft zugeschrieben wurde. Man hatte unter anderen die *Panacea antimonialis Glauberi*, Antimonsupersulphid, die *Panacea mercurialis*, das mehrmals umsublimirte Quecksilberchlorür, die *Panacea holsatica*, neutrales, schwefelsaures Kali.

Grosse Panacea hiess bei den Alchemisten der Stein der Weisen, insofern derselbe den Organismus stärken und verjüngen sollte.

Wp.

Panchimagogum, von πᾶν, alles, χύμος, Speisebrei, und ἄγειν, führen, nannte man sonst solche Arzneimittel, welche alle Unreinigkeiten aus dem Körper schaffen sollten. *Panchymagogum minerale* war eine der vielen Benennungen des Quecksilberchlorürs, wegen seiner abführenden Wirkung.

Wp.

Pancreatischer Saft, Bauchspeichel, *Succus pancreaticus*, heisst das Secret des, bei dem Menschen und den höheren Wirbelthieren im oberen hinteren Theil der Unterleibshöhle hinter dem Magen gelegenen, nach dem Typus der Kopfspeicheldrüsen gebauten, Pancreas. Das Secret wird, wie die Galle, in den oberen Theil des Dünndarms ergossen. Zu ausgedehnteren physiologisch-chemischen Untersuchungen diente der Bauchspeichel einiger Haussäugethiere, vorzugsweise des Hundes und einiger Vögel.

Die ersten und ältesten Arbeiten über den pancreatischen Saft von de Graf[1]) und Schuyl[2]), sowie die späteren von Brunner, Viridet[3]) und einigen Anderen, behandelten vom chemischen Gesichtspunkte fast nur die Frage von der Säure oder Alkalescenz des Secrets, ohne sie zum Abschluss zu bringen.

Tiedemann's u. Gmelin's[4]), sowie Leuret's u. Lassaigne's[5]) Arbeiten über Verdauung enthalten zwar ausführlichere Angaben über die chemische Zusammensetzung des Bauchspeichels, doch können ihre Analysen um so mehr hier übergangen werden, als einerseits ihre Zahlenresultate durch die, mit den verbesserten Untersuchungsmethoden des letztverflossenen Jahrzehnts erreichten, ziemlich werthlos geworden sind, und sie andererseits keine Anknüpfungspunkte zu werthvollen Theorien geliefert haben. Ueberdies differiren die Angaben der deutschen und der französischen Forscher in fast allen Punkten sehr wesentlich.

Die Arbeiten von Blondlot[6]), Bouchardat und Sandras[7]), besonders aber die von Bernard[8]), Frerichs[9]), Bidder und Schmidt[10]) und einigen ihrer Schüler, schafften den jetzigen Standpunkt der Chemie des pancreatischen Saftes. Die Ursachen in manchen Punkten sehr abweichender analytischen Resultate Frerichs', Bidder's und Schmidt's wurden zum grossen Theil aufgeklärt durch eine Reihe von Untersuchungen, welche Weinmann[11]) in Zürich mit Hülfe einer verbesserten Gewinnungsmethode des Secrets anstellte. Eine gedrängte

---

[1]) Tractat. anatom.-medic. de succi pancreat. natura et usu. Ludg. Batav. 1664.
[2]) Tractat. pro veteri medic. Leidae 1670.
[3]) De prima coctione, pag. 266.
[4]) Die Verdauung nach Versuchen. Heidelberg 1826.
[5]) Recherch. physiolog. et chimiq. pour servir à l'histoire de la digestion. Paris 1825.
[6]) Blondlot, Traité analytique de la digestion. Paris et Nancy 1843.
[7]) Compt. rend. T. XX. 1845.
[8]) L'Institut Nr. 748. 1848. — Archiv général de Med. Janv. 1849.
[9]) Verdauung. Handwörterbuch der Physiologie. Bd. III, S. 842 u. ff.
[10]) Verdauungssäfte und Stoffwechsel. Leipzig und Mitau 1852. S 240 u. ff.
[11]) Ueber die Absonderung des Bauchspeichels. Henle's und Pfeuffer's Zeitschrift für rationelle Medicin. 1853. S. 247.

Uebersicht sämmtlicher Arbeiten und der aus ihnen gezogenen Schlüsse über die physiologische Bedeutung des pancreatischen Saftes nebst einigen eigenen Erfahrungen enthält Lehmann's Lehrbuch der physiologischen Chemie, Artikel: pancreatischer Saft.

Frerichs untersuchte den pancreatischen Saft eines Einhufers, des Esels, und beschreibt denselben, übereinstimmend mit Bernard, welcher das Secret von Hunden, Kaninchen, Pferden und Vögeln untersuchte, als ein klares, farbloses, etwas fadenziehendes, alkalisches Fluidum, in welchem mikroskopisch keine Formbestandtheile bemerkbar. Das specif. Gew. betrug 1,0082. Siedhitze trübte die Flüssigkeit unbedeutend, ohne einen Eiweissniederschlag zu geben, stärkere weissliche Trübung entstand durch Essigsäure, löste sich aber beim Erhitzen im Ueberschuss der Säure wieder vollständig. Ferrocyankalium gab in dem, mit Essigsäure angesäuerten Fluidum einen unbedeutenden Niederschlag. Chlorwasser gab grauflockige Trübung (wobei eine von Tiedemann und Gmelin beschriebene Röthung der Flüssigkeit nicht bemerkt wurde); ähnliche, später sich gelb färbende Flocken schlug Salpetersäure nieder. Alkohol gab einen bedeutenden Niederschlag, jedoch unbedeutender wie der mit Mundspeichel unter gleichen Verhältnissen entstehende. Von dem blassgelben, firnissartigen Abdampfungsrückstand löste Aether eine geringe Menge (0,26 von 1000 Theilen Secret) butterartigen Fettes; Alkohol löste eine grössere Menge des Rückstandes, und hinterliess nach dem Verdunsten neben Kochsalzkrystallen 0,15 bräunlich gefärbter Extractivstoffe; Rhodanverbindungen, wie sie im Mundspeichel vorkommen, waren darin nicht nachweislich. Von der mit Aether und Alkohol erschöpften Masse löste sich der grössere Theil wieder in Wasser, die Lösung wurde durch Alkohol und Gerbsäure mässig getrübt, eine ebenfalls geringe Trübung durch Essigsäure löste sich im Ueberschuss, Eisenchlorid, salpetersaures Quecksilberoxyd und Quecksilberchlorid gaben flockige Niederschläge. Auf Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd entstand ein meist aus Chlorsilber und phosphorsaurem Silberoxyd bestehendes Präcipitat. Gehalt an festen Bestandtheilen 13,6 pro Mille (in 1000 Theilen also 986,4 Wasser). An organischer Materie fanden sich in dem festen Rückstande neben den erwähnten Quantitäten Fett und Alkoholextract, 3,09 Wasserextract und caseinartige Materie; in der 10,1 betragenden Asche 8,9 Chlornatrium, phosphorsaures Natron und schwefelsaure Alkalien, und 1,2 kohlensaure und phosphorsaure Kalkerde und Magnesia.

Der pancreatische Saft des Hundes, den Frerichs untersuchte, war etwas zäher und reicher an festen Bestandtheilen (16,2 pro Mille), verhielt sich im Uebrigen ähnlich, wurde aber in zu geringer Menge gewonnen, als dass ausgedehntere quantitative Bestimmungen damit hätten vorgenommen werden können.

In Bezug auf die quantitative Zusammensetzung weicht Bidder's und Schmidt's mit dem Bauchspeichel eines Hundes angestellte Analyse sehr von der oben mitgetheilten ab. Genannte Forscher fanden den pancreatischen Saft des Hundes klar, wasserhell und etwas klebrig von 1,0306 Eigengewicht und stark alkalischer Reaction. Er gerann auf Zusatz von Alkohol von 85 Proc. zu einer milchigen Masse, die dicke weisse Flocken absetzte, mit darüber abgeschiedener stark alkalischer, alkoholischer Lösung. Der abfiltrirte Niederschlag, den Lehmann (Phys. Chemie. Bd. 3) als einen eiweissartigen oder caseinähnlichen

Stoff, jedoch weder identisch mit Natronalbuminat, noch mit Casein oder Speichelstoff, bezeichnet, löste sich grösstentheils in Wasser und hinterliess beim Glühen etwas kohlensauren Kalk. Das von Lehmann angegebene Verhalten dieses Stoffes gegen Essigsäure, Ferrocyankalium u. s. w. lässt nicht bezweifeln, dass er mit dem von Frerichs im Bauchspeichel des Esels gefundenen identisch sey.

Die vom Niederschlag abfiltrirte klare alkalische Lösung enthielt neben Chloralkalium, phosphorsaurem Natron und Spuren anderer Salze, wie es scheint, noch einen in die Reihe der Proteinsubstanzen gehörigen Körper, da der farblose Rückstand unter starkem Aufblähen mit dem Geruch verkohlender Albuminate verbrannte, eine alkalisch reagirende Salzmasse hinterlassend.

Die quantitative Analyse ergab Folgendes:

In 1000 Theilen Pancreassecret.

Wasser	900,76
Bei 112° C. nicht flüchtige Stoffe	99,24
Organische Substanzen . .	90,38
Unorganische „ . .	8,86
Alkoholniederschlag . . .	68,27 davon wieder

löslich	in Wasser	64,5	mit 0,25	kohlens. Kalk
unlöslich „	„	4,07	„ 0,07	„ „

Gehalt der vom Alkoholniederschlag abfiltrirten Lösung an festen Bestandtheilen: 30,66, worunter 8,54 Salze, bestehend aus 0,02 schwefelsaurem Kali, 0,1 Natron, 7,36 Chlornatrium, 0,45 phosphorsaurem Natron, 0,32 Natron, 0,22 Kalk, 0,05 Magnesia, 0,02 Eisenoxyd.

Weinmann gelang es, längere Zeit und unter verschiedenen physiologischen Verhältnissen, allem Anschein nach möglichst normalen pancreatischen Saft von demselben Hunde zu gewinnen. Er fand, dass der Gehalt des Secrets an festen Bestandtheilen ziemlich genau im umgekehrten Verhältniss, wie die Absonderungsgrösse steigt und fällt. Im Minimo der Absonderung betrug der feste Rückstand 5,6 Proc., im Maximo 1,68 — 2,17 Proc., durchschnittlich 3,78 Proc. Verschiedene physiologische und pathologische Zustände influirten sichtlich auf die Absonderungsgrösse.

Für die Chemie nicht minder, als für die Physiologie von Interesse ist das Verhalten des pancreatischen Saftes gegen Amylon und Fette. Valentin beobachtete zuerst die rasche Umsetzung des Stärkekleisters in Dextrin und Zucker. Bouchardat und Sandras[1]), Bernard, Frerichs, Bidder und Schmidt constatirten, dass dem durch Alkohol fällbaren eiweissartigen Stoffe jene Fähigkeit inhärire. Allem Anschein nach besitzt der Bauchspeichel diese Eigenschaft im höheren Grade als der ähnlich wirkende Mundspeichel. Ueber den Vorgang selbst herrscht dasselbe Dunkel, wie über die Wirkungsweise aller Fermente. Die zweite von Bernard zuerst beobachtete, und von Lenz unter Bidder's und Schmidt's Leitung weiter verfolgte Thatsache, dass mit pancreatischem Saft bei der Temperatur des Organismus warmblütiger Thiere digerirte Neutralfette, innerhalb einiger Stunden in Säure und Base zerlegt werden, hat ebensowenig, wie die Umsetzung des Amylums,

[1]) Compt. rend. T. XX, p. 1085.

zu stichhaltigen Theorien über die Wirksamkeit des Secrets im Organismus geführt, da Lenz nachwies, dass im gesunden Organismus die erwähnte Zerlegung der Fette durch die Säure des Magensafts, wie ausserhalb des Thierkörpers durch jede freie Säure, verhindert wird. Nach Bernard's Behauptung besteht jene Zersetzung übrigens nicht in Verseifung. Gegen die Meinung mancher Physiologen, dass die Umwandlung des Amylums in Zucker Hauptfunction des Pancreassecrets sey, sind von anderer Seite vergleichend-anatomische und physiologische Einwürfe erhoben.

Tiedemann und Gmelin, Bernard, Bidder und Schmidt gewannen das Secret, indem sie dasselbe durch eine in dem durchschnittenen Ausführungsgang befestigte Canüle nach aussen leiteten; Leuret und Lassaigne sowie Frerichs öffneten den Darm und fingen es an der Einmündungsstelle ebenfalls mit Hülfe eines eingelegten Röhrchens auf; Weinmann endlich heilte den durchschnittenen Gang in eine Bauchwunde ein und stellte so eine Fistel her. *V—r.*

Papaverin[1]). Eine der zahlreichen organischen Basen des Opiums, welche von Merck in demselben 1848 aufgefunden ward. Schon 1832 gab Robiquet an, dass er einen neuen basischen Körper in dem Opium gefunden habe, den er auch Papaverin nannte. Dieser von ihm nicht näher beschriebene Körper ist jedenfalls verschieden von dem Papaverin Merck's und hat mit ihm nur den Namen gemein.

Das Papaverin ist, nach Merck, $C_{40}H_{21}NO_8$; es findet sich im Opium und lässt sich namentlich aus dem bei der Morphinbereitung abfallenden Rückstand erhalten.

Zur Darstellung des Papaverins wird ein wässeriger Opiumauszug mit Natron gefällt; der Niederschlag, welcher grösstentheils aus Morphin besteht, wird mit Weingeist ausgezogen und die dadurch erhaltene braune Tinctur verdunstet. Der hierbei bleibende braune Rückstand wird nun in Salzsäure gelöst und dann mit Ammoniak gefällt. Der mit Wasser ausgewaschene harzartige Niederschlag von unreinem Papaverin wird im Wasserbad getrocknet, und darauf mit seinem gleichen Gewicht Weingeist versetzt. Die so erhaltene schmierige syrupartige Masse bleibt mehrere Tage bei einer Temperatur von etwa 30° C. stehen, worauf sie krystallinisch erstarrt; der Krystallbrei wird ausgepresst und durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Behandeln mit Thierkohle gereinigt. Die so gewonnenen Krystalle von Papaverin enthalten noch Narcotin; sie werden deshalb in Salzsäure gelöst; beim Abdampfen krystallisirt zuerst das salzsaure Papaverin, worauf das Narcotinsalz durch Waschen mit Wasser entfernt wird; das reine salzsaure Papaverin wird gelöst und mit Ammoniak gefällt, mit Wasser ausgewaschen und aus Aether krystallisirt.

Das unreine Papaverin, welches aus dem harzartigen Rückstande durch Lösen in Salzsäure und Fällen mit Ammoniak erhalten ist, kann auch so gereinigt werden, dass man es nochmals in Salzsäure löst, die Lösung mit essigsaurem Kali versetzt und den gefällten harzartigen dunkeln Körper in Aether löst und daraus krystallisirt.

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVI, S. 125 u. LXXIII, S. 125. — Pharm. Centralbl. 1848, S. 939 und 1850, S. 52. — Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLVII, S. 27. — Jahresb. v. Liebig u. Kopp, 1848, S. 625; 1849, S. 377.

Das reine Papaverin krystallisirt aus der weingeistigen Lösung in weissen spiessigen Krystallen, es ist unlöslich in Wasser; in kaltem Weingeist und in Aether ist es schwer, in kochendem Weingeist oder Aether viel leichter löslich und krystallisirt beim Erkalten der Lösungen; es bläut kaum geröthetes Lackmuspapier; es scheint kein Rotationsvermögen, oder wenigstens ein sehr geringes zu haben (Bouchardat und Boudet); selbst in ziemlich grossen Gaben zeigt es keine merkliche Einwirkung auf den thierischen Organismus.

Wird Papaverin mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, so färbt es sich blau, eine Reaction, welche neben seinem indifferenten Verhalten auf den Organismus, besonders charakteristisch für diese Base erscheint. Mit mässig starker Salpetersäure gekocht, verwandelt sich das Papaverin in eine gelbe krystallinische Masse, wahrscheinlich eine Nitroverbindung (Merck). Wird die Base mit Manganhyperoxyd oder Bleihyperoxyd und verdünnter Schwefelsäure längere Zeit gekocht, so färbt sich die Flüssigkeit braun und nach einigen Stunden scheiden sich braune krystallinische Flocken aus, welche mit wenig Wasser gewaschen und zwischen Papier getrocknet, eine braune, seidenglänzende krystallinische Masse bilden, sie lösen sich in Alkohol und selbst in reinem Wasser, und werden hieraus durch Zusatz von Schwefelsäure gefällt. Die Zersetzungsproducte des Papaverins sind noch nicht näher untersucht.

Mit Säuren bildet das Papaverin Salze, welche grösstentheils in Wasser schwer löslich sind. Durch Zusatz von Säure werden sie aus dieser Lösung als ölartige Flüssigkeit gefällt, welche allmälig erst krystallisirt. Von den Salzen ist das chlorwasserstoffsaure Salz am leichtesten krystallisirt zu erhalten.

Chlorwasserstoffsaures Papaverin, $C_{40}H_{21}NO_8, HCl$. Das Salz krystallisirt in wohl ausgebildeten geraden rhombischen Säulen mit Kanten von 80° und 100° C.; die Enden der Krystalle erscheinen zugeschärft durch Flächen, welche unter 119° 20′ aufeinander stossen und auf die schärfere Prismenkanten aufgesetzt sind; die gewöhnliche Combination ist $\infty P . \breve{P} \infty$, zuweilen noch $\infty \bar{P} \infty$. Zur Darstellung des Salzes wird Papaverin in verdünnter Salzsäure gelöst; bei Zusatz von überschüssiger Säure bildet sich zuerst ein weisser Niederschlag, an dessen Stelle sich bald eine unlösliche ölartige Schicht abscheidet; beim ruhigen Stehen derselben, besonders in gelinder Wärme, verwandelt sie sich allmälig aber vollständig in ein Haufwerk von oft mehreren Linien grossen, wohl ausgebildeten Krystallen, die durch Waschen mit Wasser von aller anhängenden Säure befreit werden. Die Krystalle lösen sich wenig in kaltem, leichter in kochendem Wasser; die Lösung ist neutral, sie bleibt nach dem Erkalten klar und erst nach mehrtägigem ruhigen Stehen scheidet sich aus derselben das Salz wieder in regelmässigen Krystallen aus. Wird die erkaltete Lösung mit Salzsäure versetzt, so scheidet sich das Salz sogleich wieder in Form einer ölartigen Schicht ab, die beim Stehen wieder krystallisirt.

Wird zu der wässerigen Lösung des chlorwasserstoffsauren Papaverins Platinchlorid gesetzt, so scheidet sich

Chlorwasserstoff-Papaverin-Platinchlorid, $C_{40}H_{21}NO_8 . HCl + PtCl_2$, als ein gelber pulverförmiger Niederschlag aus, der in Wasser wie in Alkohol unlöslich ist.

Salpetersaures Papaverin, $C_{40}H_{21}NO_8, HO . NO_5$. Wird

Papaverin mit verdünnter Salpetersäure versetzt, so färbt selbst ein sehr geringer Ueberschuss dieser Säure die Base unter Zersetzung gelb. Um das neutrale Salz zu erhalten, ist es daher besser, die heisse Lösung des neutralen Chlorwasserstoff-Papaverins mit salpetersaurem Silberoxyd zu fällen und die Flüssigkeit noch heiss von dem Chlorsilber abzufiltriren; beim Erkalten bilden sich sogleich Krystalle des salpetersauren Papaverins.

Auch das schwefelsaure Papaverin ist krystallisirbar. *Fe.*

Papinscher Topf, im Jahre 1681 von Papin erfunden, nennt man eine Vorrichtung, die dazu dient, Substanzen mittelst gespannter Dämpfe einer höheren Temperatur, als dem gewöhnlichen Siedepunkte der Flüssigkeiten auszusetzen und in derselben auszukochen. Er besteht in einem eisernen Topfe, dessen Deckel luftdicht schliesst; in der Mitte desselben ist eine conische Oeffnung, mit einem nach aussen sich öffnenden Sicherheitsventile versehen. Durch das Gewicht des letzteren wird die Spannung der Dämpfe und die Höhe der Temperatur ermessen. *Wp.*

Pappelöl, *Oleum oculorum populi nigrae.* In den Knospen der Pappeln ist ein Harz gemengt mit einem flüchtigen Oel enthalten, welches letztere man durch Destillation der Knospen mit Wasser gewinnt. Es ist ein farbloses, angenehm riechendes, ätherisches Oel, das sich wenig in Wasser, leichter in Weingeist, in jedem Verhältniss in Aether löst (Pelletier). *Ml.*

Papyrin nennen Figuier und Poumarède[1]) einen eigenthümlichen Körper, den sie durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Holzsubstanz oder Zellenstoff erhielten. Taucht man nämlich sogenanntes Josephpapier, welches bekanntlich aus fast reiner Cellulose besteht, eine halbe Minute lang in Schwefelsäure von 60^0 und wäscht nachher mit Wasser aus, dem man einige Tropfen Ammoniak zugesetzt hat, so erhält das Papier ganz die physikalischen Eigenschaften einer thierischen Haut, insofern es im feuchten Zustande sich weich und fettig anfühlt, getrocknet aber wie Pergament aussieht. Die Zusammensetzung ist ebenso wie die des Zellenstoffs. Bei längerer Einwirkung der Schwefelsäure geht es in Dextrin über. *Wp.*

Paraäpfelsäure, zuweilen für Paramaleinsäure oder Fumarsäure (s. Bd. III.) gebrauchter Name, so z. B. in E. L. Schubarth's Handbuch der technischen Chemie. 3. Aufl. 1840.

Parabansäure. Ein Zersetzungsproduct der Harnsäure durch Einwirkung von Salpetersäure, 1838 von Liebig und Wöhler entdeckt. Die Parabansäure enthält $C_6 N_2 H_2 O_6$; dieser Körper steht in einer einfachen Beziehung zur Oxalursäure, in welche er durch Aufnahme der Elemente von 2 Aeq. Wasser leicht übergeht. Kann man nun, wie bei der Oxalursäure (s. d. Art.) angegeben, diese als eine harnstoffgepaarte Oxaminsäure ansehen, oder als eine Oxaminsäure, in welcher Harnstoff die Rolle von Ammoniak (NH_3) spielt, so ist dann die Parabansäure die Imidverbindung, die dem Oximid entsprechende Harnstoffverbindung.

[1]) Compt. rend. T. XXIII, p. 918.

$$\underbrace{HO.NH_3 + HO + C_4O_6}_{\text{saures oxalsaures Ammoniak}} - 4HO = \underbrace{C_4O_4NH}_{\text{Oximid}}$$

$$\underbrace{HO.C_2H_4N_2O_2 + HO + C_4O_6}_{\text{saurer oxalsaurer Harnstoff}} - 4HO = \underbrace{C_6O_6N_2H_2}_{\text{Parabansäure.}}$$

Oder die Parabansäure ist Oximid ($C_4O_4 + NH$), in welchem der Imid (NH) ersetzt ist durch Harnstoff ($C_2H_4N_2O_2$) minus 2 Aeq. Wasserstoff ($C_4O_4 + C_2H_2N_2O_2$).

Zur Darstellung der Parabansäure wird 1 Thl. Harnsäure in 8 Thln. mässig starker Salpetersäure gelöst und die Flüssigkeit nach Aufhören der Gasentwickelung abgedampft; beim Erkalten krystallisirt, wenn die Flüssigkeit die passende Concentration hat, die Parabansäure in grosser Menge; zuweilen bilden sich aber diese Krystalle erst nach längerem Stehen. Die Krystalle werden auf einem Ziegelsteine getrocknet und die getrocknete Masse noch zweimal aus Wasser krystallisirt, um sie von anhängender Säure zu befreien.

Auch bei der Einwirkung von chlorsaurem Kali und Salzsäure auf Harnsäure wird Parabansäure erhalten (Laurent und Gerhardt).

Dieser Körper krystallisirt in dünnen sechsseitigen Säulen; er schmeckt sehr sauer, der Oxalsäure ähnlich; die Krystalle verwittern nicht an der Luft, selbst bei 100° C. bleiben sie unverändert oder werden nur wenig röthlich; bei höherer Temperatur schmelzen sie, sublimiren theils unverändert, theils zersetzen sie sich unter Entwickelung von Blausäure. Die Parabansäure löst sich leichter in Wasser als Oxalsäure, ihre Lösung röthet das Lackmus stark (nach Laurent und Gerhardt dadurch dass das im Lackmus enthaltene Alkali die Bildung von Oxalursäure veranlasst[1]). Die wässerige Lösung wird weder beim Kochen für sich, noch bei Zusatz von Säure zersetzt. Die Parabansäure löst sich leicht in Ammoniak und bildet eine farblose neutrale Lösung, in welcher nach längerem Stehen schon in der Kälte, sogleich beim Erhitzen sich reichlich oxalursaures Ammoniak bildet, so dass die siedende Flüssigkeit beim Erkalten zu einem krystallinischen Brei erstarrt. Sie nimmt hierbei die Elemente von 2 Aeq. Wasser auf:

$$\underbrace{C_6N_2H_2O_6}_{\text{Parabansäure}} + 2HO = \underbrace{C_6N_2H_4O_8}_{\text{Oxalursäure.}}$$

Dieselbe Zersetzung wie durch Ammoniak erleidet die Parabansäure durch andere Alkalien, selbst beim Lösen von kohlensaurem Kalk in Parabansäure bildet sich oxalursaurer Kalk. Diese leichte Umsetzbarkeit der Parabansäure verhindert die Darstellung von Salzen derselben und stellt diesen Körper mehr in die Reihe der Imide. Nur mit Silberoxyd scheint sie eine Verbindung einzugehen, welche entsteht, indem man die wässerige Lösung der Parabansäure mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt; der weisse pulverige Niederschlag nimmt auf vorsichtigen Zusatz von Ammoniak zu und wird gallertartig. Diese Verbindung löst sich selbst in kochendem Wasser nicht, aber leicht in Salpetersäure oder Ammoniak. Der pulverige Niederschlag enthält, wie der gelatinöse, 70,3 Proc. Silberoxyd; demnach müssten 2 Aeq. Silberoxyd an die Stelle von 2 Aeq. Wasser in die Parabansäure getreten sein, die Verbindung wäre dann $2AgO.C_6O_4N_2$ (?).

Fe.

---

[1]) Annal. de Chem. et de Phys. [3] XXIV, p. 175.

Parabrenzcitronsäure syn. mit **Itaconsäure.**

Paracholsäure, eine unlösliche Modification der Cholsäure, von Strecker entdeckt; siehe bei Galle (Bd. III, S. 240).

Paracitronensäure i. e. **Aconitsäure.**

Paracyan[1], C_2N, wurde 1829 von Johnston entdeckt. Es hat gleiche procentische Zusammensetzung mit dem Cyan und ist wahrscheinlich nur eine isomere Modification desselben.

Erhitzt man Cyanquecksilber, wie zur Bereitung von Cyangas, in einer Retorte, so bleibt ein kohleähnlicher Rückstand, welchen Johnston, wegen der gleichen Zusammensetzung mit dem Cyan, Paracyan nannte. Man erhält dasselbe, nach Delbrück, nur rein durch Erhitzen von trockenem Cyanquecksilber. Leitet man Blausäure in Cyankaliumlösung, oder versetzt man letztere, concentrirt, mit wenig Schwefelsäure, so erzeugt sich der braune, paracyanähnliche Körper in beträchtlicher Menge. — Erhitzt man Cyansilber, so schmilzt dieses bei niedriger Temperatur, ohne Zersetzung zu erleiden; bei erhöhter Temperatur entweicht Cyangas und plötzlich durchzieht eine Feuererscheinung die Masse unter sehr stürmischer Gasentwickelung, wornach ein weissgrauer, metallglänzender Rückstand bleibt, 90 Proc. vom Gewichte des Cyansilbers betragend. Das entweichende Gas ist Cyan und den Rückstand erkannte Thaulow für Paracyan, gemengt mit Silber. Wird dieser Rückstand, welcher 90 Proc. Silber enthält, mit verdünnter Salpetersäure behandelt, so nimmt diese das Silber grösstentheils auf, und es bleibt eine silberhaltige Verbindung von Paracyan, in welcher Liebig 43,4 Proc. Silber, Rammelsberg 40,2 Proc. Silber fanden. Um dasselbe völlig davon zu trennen, muss man diese Verbindung, nach dem Aussüssen und Trocknen, mit concentrirter Schwefelsäure übergiessen, welche sie zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit auflöst; tröpfelt man nun diese Lösung in Wasser, so scheidet sich das Paracyan aus, während das Silber gelöst bleibt. Doch enthielt, nach Rammelsberg, ein solches Product immer noch 35,4 Proc. Silber. Thaulow giebt an, man müsse das silberhaltige Paracyan, vor der Behandlung mit Salpetersäure, mit Quecksilber amalgamiren, um ein silberfreies Paracyan zu erhalten.

Das aus dem Rückstande vom Erhitzen des Cyansilbers bereitete Paracyan ist ein braunes Pulver; aus Cyanquecksilber dargestellt, ist es dunkler, giebt aber, zerrieben, ebenfalls ein braunes Pulver. Es verträgt eine ziemlich hohe Temperatur, ohne zersetzt zu werden; in stärkerer Hitze verwandelt es sich in Cyan, und es bleibt kein fester Rückstand, wenn es frei von Kohle war. Deshalb erhält man, wenn beim Erhitzen des Cyanquecksilbers die Temperatur zuletzt zu sehr gesteigert wurde, nur eine geringe Ausbeute an Paracyan.

In einem Wasserstoffstrome erhitzt, wird das Paracyan schon bei niederer Temperatur zersetzt; es entsteht Cyanammonium, und Kohle bleibt zurück, $2\,C_2\mathrm{N} + 4\,\mathrm{H} = \mathrm{H}_4\mathrm{N}\,C_2\mathrm{N} + 2\,C$. — Leitet man Chlorgas über erhitztes Paracyan, so bilden sich weisse Nebel von er-

---

[1] Annal. der Chem. und Pharm. Bd. XXII, S. 280; Bd. L, S. 357. — Jahresbericht von Liebig und Kopp f. 1847 u. 1848. S. 473.

stickendem Geruche in grosser Menge und in den kälteren Theilen des Apparates verdichtet sich ein weisser, sublimirbarer Körper, löslich in Wasser, dessen Zusammensetzung jedoch nicht näher untersucht ist (Delbrück). — Schwefel ist ganz ohne Wirkung auf Paracyan. Wasser löst das Paracyan nicht auf und auch Salpetersäure verändert dasselbe beim Digeriren damit in keiner Weise. — Dampft man aber Salpetersäure über Paracyan zur Trockne ab und erhitzt den Rückstand etwas, so wird derselbe gelb, löst sich dann in Salpetersäure und wird durch Wasser als gelber Niederschlag (Paracyansäure) aus dieser Lösung gefällt.

Von den Verbindungen des Paracyans ist so gut wie nichts bekannt. Berzelius ist der Ansicht, dass manche von den Verbindungen, welche man für Kohlenstoffmetalle hält, möglicherweise Paracyanmetalle seyn können, wie z. B. das Gusseisen und der Stahl, welcher letztere sich bekanntlich durch Bestreuen von glühendem Eisen mit Blutlaugensalz darstellen lässt. Auch ist es nicht unwahrscheinlich, dass die sogenannte Stickstoffkohle Paracyan ist.

Ueber die Grösse des Aequivalents des Paracyans ist man noch in Ungewissheit. Wie bereits erwähnt wurde, giebt das Cyansilber beim Erhitzen die Hälfte seines Cyangehaltes ab. Ist der bleibende Rückstand, nach Thaulow's Ansicht, Paracyansilber, so hat dies entweder die Formel: $2\,Ag\,.\,C_2N$ oder $Ag\,.\,CN$. Thaulow hält diese letztere Form für die wahrscheinlichere und meint deshalb, dass das Aequivalent des Paracyans halb so gross sey, als das des Cyans. 1 Aeq. Paracyan würde hiernach $^1/_2$ Aeq. Stickstoff enthalten, was man nicht zugeben kann; auch ist es der Analogie nach unwahrscheinlich, dass das starre Paracyan eine geringere Anzahl von Atomen in einem Aequivalent enthalte als das gasförmige Cyan. Man darf wohl annehmen, dass der beim Erhitzen des Cyansilbers bleibende Rückstand nicht Paracyansilber, sondern nur ein Gemenge von diesem und reinem Silber ist. Salpetersäure entzieht ihm das Silber, zersetzt aber zugleich, wie die braune Färbung zeigt, einen Theil des Paracyansilbers. Das abgeschiedene Paracyan verhindert, indem es die Verbindung überzieht, die vollständige Zersetzung desselben.

Bei der Zersetzung verschiedener Cyanverbindungen oder des Cyans, namentlich bei Gegenwart von Wasser, entstehen häufig braune Zersetzungsproducte, welche im Aeusseren dem Paracyan gleichen, aber sich doch in mancher Hinsicht ganz abweichend davon verhalten. Vermischt man z. B. eine Lösung von Cyankalium mit Blausäure, oder giebt man zur Lösung von Cyankalium eine zur vollständigen Zersetzung unzureichende Menge von Schwefelsäure, so erfolgt sehr bald die Ausscheidung eines braunen Körpers. — Eine wässerige oder alkoholische Lösung von Cyangas setzt nach einiger Zeit einen braunen Körper ab, und leitet man in eine Lösung von Cyankalium von 1,2 specif. Gewicht Chlorgas, bis sich Aufbrausen an der Oberfläche zeigt, und dicke, weisse Dämpfe entweichen, so färbt sich die Lösung unter starker Erhitzung dunkel, trübt sich und es erfolgt die Abscheidung eines schwarzbraunen Niederschlags (Spencer).

Alle diese braunen Ablagerungen geben beim Erhitzen Blausäure und Ammoniak aus und hinterlassen ein Gemenge von Paracyan und Kohle, indem der darin enthaltene Wasserstoff einen Theil des Stickstoffs als Ammoniak entführt. Sie lösen sich zum Theil in Wasser,

werden auch zum Theil von Salpetersäure gelöst und aus dieser Lösung durch Zusatz von Wasser oder noch besser durch Silberoxyd- und Bleioxyd-Salze gefällt. Was durch Wasser oder durch Metallsalze aus der salpetersauren Lösung gefällt wird, trägt offenbar den Charakter einer Säure. Johnston gab dem Silbersalze die Formel: $AgO . C_8 N_4 O$ und nannte die Säure Paracyansäure. Delbrück konnte aber keine Verbindung von constanter Zusammensetzung erhalten.
Gr.

Paracyanchlorid-Ammoniak[1]), $Cy_3 Cl_3 + 4 H_3 N$. Diese von Bineau entdeckte Verbindung wird erhalten bei der Einwirkung von trockenem Ammoniakgas auf fein vertheiltes festes Chlorcyan; es muss jedoch hierbei jede Temperaturerhöhung sorgfältig vermieden werden, weil, nach Liebig, das Chlorcyan in höherer Temperatur durch Ammoniak Zersetzung erleidet. In seinen Eigenschaften steht das Paracyanchlorid-Ammoniak dem Cyanchlorid-Ammoniak sehr nahe; es bildet eine feste, weisse, geruchlose Masse, ohne bestimmten Geschmack, ist fast unlöslich in Wasser und röthet Lackmus, jedoch erst nach längerer Zeit. Chlorwasserstoffsäure wirkt sehr wenig darauf ein; Schwefelsäure löst es augenblicklich, unter Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure; kalte Salpetersäure verwandelt diese Verbindung nach mehren Stunden in Krystallconglomerate von Cyanursäure, Kali verursacht eine Ammoniakentwickelung. An der Luft erleidet das Paracyanchlorid-Ammoniak weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch bei 100^0 bis 130^{0}C. eine Veränderung, beim Erhitzen über der Weingeistlampe aber zersetzt es sich, ohne vorher zu schmelzen, unter Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure, Salmiak und Ammoniak, und Zurücklassung eines gelben Körpers von den Eigenschaften des Mellons. *Gr.*

Paracyansäure. Bei der Zersetzung verschiedener Cyanverbindungen oder des Cyans, namentlich bei Gegenwart von Wasser, entstehen häufig braune Zersetzungsproducte, welche zwar im Aeussern dem Paracyan ganz ähnlich sind, sich aber doch in mancher Hinsicht ganz abweichend davon verhalten. So z. B. zersetzt sich die wasserfreie, wie auch die wasserhaltige Blausäure, wenn sie frei von jeder Spur einer stärkeren Säure ist, sehr bald unter Abscheidung eines braunen Körpers. Dasselbe findet Statt, wenn man eine Lösung von Cyankalium mit Blausäure vermischt, oder zu der Lösung eine zur vollständigen Zersetzung unzulängliche Menge Schwefelsäure giebt. Ferner lässt eine Lösung von Cyangas in Wasser oder Weingeist nach einiger Zeit einen braunen Körper fallen, und leitet man in eine Lösung von Cyankalium von 1,2 specif. Gew. Chlorgas, bis sich Aufbrausen zeigt und dicke, weisse Dämpfe entweichen, so färbt sich die Lösung unter starker Erhitzung dunkel, wird trübe, und es scheidet sich endlich ein schwarzbrauner Niederschlag aus (Spencer).

Alle diese braunen Ablagerungen geben beim Erhitzen Blausäure und Ammoniak und hinterlassen ein Gemenge von Paracyan und Kohle. Sie lösen sich zum Theil in Wasser, werden zum Theil auch von Salpetersäure gelöst und aus dieser Lösung durch Zusatz von Wasser oder noch besser durch Silberoxydsalze und Bleioxydsalze gefällt. Dieses Product nun, welches durch Wasser aus der Lösung in Salpetersäure als ein gelbes Pulver gefällt wird, nennt Johnston Paracyansäure.
Gr.

[1]) Annal. de chim. et phys. T. 70, p. 254.

Paracyansilber ist nach Thaulow und Delbrück ein Gemenge von Silber und Paracyan.

Paraffin[1]). Von Reichenbach 1830 unter den Producten der trockenen Destillation des Holzes entdeckt. Formel: $C_{24}H_{24}$ ($C_{20}H_{21}$ oder $C_{24}H_{25}$, Lewy); nach Gay-Lussac hat es gleiche Zusammensetzung mit dem ölbildenden Gase. Es ist ein sehr indifferenter Körper, welcher nur wenig Verwandtschaft zu anderen Körpern zeigt, daher auch sein Name, von *parum affinis* (wenig verwandt). Nach Reichenbach, tritt dasselbe in geringer Menge bei der trockenen Destillation zahlreicher organischer, namentlich harziger und fetter Körper auf, und findet sich daher im Russ, Theer, Thieröl, nach Gregory im Erdöl von Rangoon, und nach Kobell auch in dem von Tegernsee.

Man erhält dasselbe, nach Reichenbach, wenn man den Holztheer vorsichtig destillirt, die untere, schwerere Schicht einer neuen Destillation unterwirft, so lange noch etwas übergeht, darauf dieses ölige Destillat, zur Abscheidung des Paraffins, mit 80procentigem Alkohol schüttelt, den erhaltenen Niederschlag mit Alkohol auswascht und durch Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol reinigt. Das Paraffin findet sich ferner in dem am wenigsten flüchtigen Theile des rohen Destillates der Steinkohlen. Um es hieraus zu gewinnen, zerstört und verkohlt man die meisten beigemengten Substanzen durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure und lässt die ganze Masse bei einer Temperatur von 50° bis 60° C. einige Zeit stehen, worauf sich das Paraffin an der Oberfläche als eine ölige, beim Erkalten erstarrende Schicht abscheidet. Nach wiederholtem Auspressen zwischen Fliesspapier krystallisirt man es aus siedendem Weingeist um, woraus es sich beim Erkalten in fettglänzenen Nadeln abscheidet. Man erhält das Paraffin auch in beträchtlicher Menge bei der Destillation eines Gemenges von Wachs und Kalk, und reinigt es, wie eben angegeben wurde. Das rohe Paraffin, wie man es gewinnt, wenn man die schwerflüssigsten Antheile vom Holztheer der Winterkälte aussetzt und durch Leinwand abseiht, lässt sich, nach Reichenbach, sehr leicht fabrikmässig und im Grossen durch blosse Destillation mit Schwefelsäure reinigen. Zu diesem Zwecke erhitzt man ein Gemisch von 1 Thl. des ausgepressten rohen Paraffins mit 2 bis 3 Thln. rauchender Schwefelsäure im Sandbade; das Paraffin destillirt alsdann vollständig als eine reine, durchsichtige und farblose Masse über, indem die empyreumatischen Beimengungen von der Schwefelsäure gänzlich zerstört werden.

Das Paraffin krystallisirt in zarten Nadeln und Blättchen von schneeweisser Farbe, ist vollkommen geruch- und geschmacklos, weich und zerreiblich und fühlt sich zart und fettig an. Es hat ein specif. Gew. von 0,87, schmilzt bei 47° zu einem farblosen Oele, welches zu einer blätterig-krystallinischen, dem Wallrath ähnlichen Masse erstarrt. Der Siedepunkt liegt bei 370°; bei vorsichtigem Erhitzen verflüchtigt es sich unzersetzt. Das Paraffin brennt an der Luft für sich nur schwierig, mittelst eines Dochtes dagegen mit so leuchtender Flamme, dass man es zur Fabrikation von Kerzen benutzt hat. In Wasser ist es unlöslich; 100 Thle. siedenden Alkohols lösen 3,5 Thle. desselben, welche sich aber beim Erkalten fast vollständig wieder abscheiden; in Aether und Oelen dagegen ist

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLIV, S. 308; Annales de Chim. et de Phys. [3], T. V, p. 395; Jahresber. von Liebig und Kopp, 1852, S. 821.

seine Löslichkeit weit bedeutender. Concentrirte Schwefelsäure, bei einer Temperatur, die nicht viel über 100° liegt, gewöhnliche Salpetersäure und Chlor sind ohne Wirkung auf das Paraffin; durch rauchende Schwefelsäure wird es, nach Gay-Lussac, in der Hitze langsam zersetzt.
Gr.

Parakakodyloxyd s. Bd. IV, S. 233.

Paralbumin. So nennt Scherer[1]) einen dem Albumin ähnlichen Stoff, welchen er in den Flüssigkeiten auffand, die bei der Operation von *Hydrops ovarii* erhalten wurden. Es zeigt sonst alle Eigenschaften des gewöhnlichen Albumins der Eier und des Serums, insofern es mit Salpetersäure einen im Ueberschuss unlöslichen Niederschlag, mit grösseren Mengen Salzsäure eine Trübung giebt und von Chromsäure, Quecksilberchlorid, basisch essigsaurem Blei, Gallustinctur und Blutlaugensalz, von letzterem nach Zusatz von Essigsäure, reichlich gefällt wird. Es unterscheidet sich aber vom Albumin dadurch, dass es weder durch Kochen allein, noch mit Zusatz von Essigsäure sich vollständig coaguliren lässt, und dass es, mit Alkohol gefällt und ausgewaschen, sich nachher fast vollständig wieder in Wasser von + 35° auflöst. Durch Kochen mit Kalilauge unter Zusatz von Bleioxyd-Kali lässt sich Schwefel darin nachweisen. Vom Käsestoff unterscheidet sich das Paralbumin dadurch, dass es aus seiner nicht erwärmten Lösung durch Essigsäure nicht niedergeschlagen wird. In Bezug auf die Wiederlösung in Wasser nach der Fällung mit Alkohol, so wie in der klebrigen Beschaffenheit seiner wässerigen Lösung und in dem starken Schäumen derselben kommt es am meisten mit dem von Bernard im Pankreassafte beobachteten, eiweissähnlichen Stoffe überein. Dieser soll aber beim Erhitzen zu einer festen, weissen Masse coaguliren. *Wp.*

Paramaleinsäure, syn. mit Fumarsäre.

Paramekonsäure, syn. mit Komensäure.

Paramenispermin s. Menispermin.

Paramid. Dimellimid, Mellimid. Das Imid des sauren mellithsauren Ammoniaks, 1841 von Wöhler entdeckt. Die empirische Zusammensetzung der Verbindung ist NHC_8O_4; sie entsteht aus dem neutralen mellithsauren Ammoniak durch Wärme unter Abscheidung von Ammoniak und Wasser, und enthält die Elemente von saurem mellithsauren Ammoniak — 4 Aeq. Wasser.

$$\underbrace{HN_4O.HO.C_8O_6}_{\text{saures mellithsaures Ammoniak}} - 4HO = \underbrace{NHC_8O_4}_{\text{Paramid.}}$$

Zur Darstellung dieses Imids wird feingepulvertes neutrales mellithsaures Ammoniak unter fortwährendem Umrühren im Oelbade auf 150° bis 160° oder über freiem Kohlenfeuer nicht zu schwach, und so lange erhitzt, als noch Ammoniak entweicht; das blassgelbe, so erhaltene Pulver wird mit kaltem Wasser[2]) ausgewaschen, so lange das Filtrat noch saures euchronsaures Ammoniak enthält, und daher sauer reagirt; der Rückstand ist das Paramid.

---

[1]) Journal f. prakt. Chemie, Bd. LIV, S. 402.

[2]) Bei Anwendung von Wasser von 40° bis 50° wird weniger Paramid und mehr Euchronsäure erhalten (Schwarz).

Es ist eine weisse, ziemlich harte, zusammengebackene, geruch- und geschmacklose Masse, die an der Luft unter Aufnahme von Ammoniak gelblich wird; mit Wasser zusammengerieben, nimmt sie das Ansehen und den Geruch von Thon an.

Der Paramid ist unlöslich in Wasser und in Weingeist; selbst Salpetersäure oder Salpeter-Salzsäure lösen es nicht; durch heisse concentrirte Schwefelsäure wird es gelöst, durch Zusatz von Wasser jedoch wieder gefällt. Auf 200° erhitzt, bleibt das Paramid unverändert, und verliert bei dieser Temperatur auch nichts an Gewicht; noch stärker erhitzt, verkohlt es, es bildet sich Cyanammonium und ein Sublimat, welches theils aus einer blaugrünen halbgeschmolzenen Substanz, theils aus schwefelgelben, sehr bitter schmeckenden Krystallnadeln besteht. Wird Paramid, mit Wasser versetzt, in einem zugeschmolzenen Glasrohr auf 200° erhitzt, so verwandelt es sich unter Aufnahme von 4 Aeq. Wasser vollständig in saures mellithsaures Ammoniak; dieselbe Zersetzung geht langsamer und weniger vollständig vor sich, wenn das Paramid mehrere Tage lang mit Wasser gekocht wird; es entsteht hier jedoch neben saurem mellithsauren Ammoniak gleichzeitig etwas euchronsaures Ammoniak (durch die Reaction auf Zink erkenntlich, siehe Bd. II, S. 1048), und dieses lässt sich dann auch nicht durch fortgesetztes Kochen weiter in mellithsaures Ammoniak überführen.

Wird das Paramid mit Ammoniak übergossen, so färbt es sich gelb, schwillt zu einer voluminösen Masse auf, und löst sich theilweise auf; lässt man diese Lösung sogleich in Salzsäure fallen, so schlägt sich ein weisser flockiger, aus mikroskopischen Krystallen bestehender Körper nieder, die Paramidsäure von Schwarz[1]). Dieser Körper, im Vacuum getrocknet, ist $HO . C_{24}H_5N_3O_{14}$; bei 170° verliert er etwa 3 Proc. oder 1 Aeq. Wasser, und ist dann $C_{24}H_5N_3O_{14}$; d. i. 3 Aeq. Paramid $(3\,HNC_8O_4) + 2$ Aeq. HO; diese Zusammensezung zeigt seine Bildung. Die Paramidsäure löst sich in Ammoniak, und wird aus der frischen Lösung durch Zusatz von Salzsäure unverändert gefällt; bleibt die Lösung nur einen Tag stehen, oder wird sie erhitzt, so bildet sich mellithsaures Ammoniak.

Bleibt das Paramid, mit Ammoniak übergossen, längere Zeit stehen, so bildet sich neben mellithsaurem auch euchronsaures Ammoniak, welches sich nicht weiter zu verändern scheint (Wöhler).

Auch in wässerigem Kali quillt das Paramid zu einer gelben voluminösen Masse auf, und zersetzt sich allmälig, unter Entwickelung von Ammoniak; beim Erhitzen der Flüssigkeit findet die Zersetzung augenblicklich statt; die Lösung wird jetzt durch Salzsäure nicht mehr gefällt, der blaue Ueberzug auf Zink zeigt die Gegenwart der Euchronsäure an; bei fortgesetzter Einwirkung verschwindet diese aber auch, und es ist dann nur Mellithsäure gebildet.

Beim Kochen einer wässerigen Lösung von essigsaurem Bleioxyd zersetzt es sich vollständig in essigsaures Ammoniak und mellithsaures Bleioxyd.

Wird in sehr verdünntes Ammoniak Paramid in Ueberschuss gebracht, die Flüssigkeit geschüttelt und schnell filtrirt, so entsteht auf Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd zu dem Filtrat ein voluminöser

---

[1]) Annal. der Chemie und Pharm. LXVI, S. 53. Jahresber. von Liebig und Kopp 1848, S. 498.

schleimiger Niederschlag, der nach dem Auswaschen und Trocknen eine gelbliche Masse bildet; diese Verbindung wird bei 180° rein gelb, und enthält dann $AgO + NHC_8O_4$ (nach Wöhler); Laurent[1]) berechnet aus der Wöhler'schen Analyse (bei der nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Silber bestimmt sind) die Formel $Ag . NH_2 + NHC_8O_4$. Bei 200° wird die Verbindung unter Verlust von etwas Ammoniak braun (und nach Laurent's Ansicht enthält sie dann $Ag . NC_8O_4$). Bis zum Glühen erhitzt, zersetzt sich das Paramid-Silberoxyd unter Schwärzung und Entwickelung von Blausäure. *Fe.*

Paramidsäure, ein Product, welches, nach Schwarz, bei der Einwirkung von Ammoniak auf Paramid (s. d. vorhergehenden Art.) zuerst entsteht. *Fe.*

Paramilchsäure s. Milchsäure.

Paramorphin, syn. mit Thebain s. d.

Paramorphose (von πάρα, neben, zugleich, und μόρφωσις, Gestalt). Das Zugleich-Auftreten der beiden Formen eines dimorphen Körpers bei einem und demselben Krystall: die eine dieser Formen durch die Contouren — also an dem Krystall — die andere durch die morphologische Beschaffenheit der Masse — in dem Krystall — sich aussprechend. Ein sehr instructives Beispiel einer Paramorphose bieten uns die Krystalle des aus dem geschmolzenen Zustande erstarrten Schwefels[2]). Frisch dargestellt, sind dieselben durchsichtig und von völlig homogener Krystallinität, d. h. ihre innere morphologische Beschaffenheit (Spaltbarkeit) entspricht ihrer äusseren, monoklinoëdrischen Form. Unter diesen Verhältnissen beträgt ihr specif. Gewicht 1,98. Theils aber schon während, theils nach der Abkühlung, werden sie trübe und undurchsichtig; und ein jeder so veränderter Krystall ist nun, unter Beibehaltung seiner äusseren monoklinoëdrischen Gestalt, innerlich zu einem feinkörnig krystallinischen Aggregate von rhombischem Schwefel (specif. Gewicht 2,05) geworden. Aus diesem Beispiel lässt sich im Allgemeinen entnehmen:

1. dass jeder paramorphe Krystall ursprünglich die homogene Krystallinität eines normalen Krystall-Individuums besass: eine innere Molecular-Anordnung und dadurch bedingte krystallinische Structur (Spaltbarkeit), welche seiner äusseren Form völlig entsprachen;

2. dass später, durch eine bestimmte Veranlassung, eine Veränderung jener Molecular-Anordnung stattfand, in Folge welcher zwar die äussere Form des Krystalls nicht verändert, doch seine krystallinische Structur eine andere wurde.

In Bezug auf die innere Structur kann man, wie Beobachtungen herausgestellt haben, hauptsächlich zwei Classen von Paramorphosen unterscheiden: homoaxe und heteroaxe Paramorphosen[3]). Beide sind Krystall-Aggregate der angegebenen Art, doch von verschiedenem Charakter; denn während in den ersteren die Hauptaxen sämmtlicher

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. ([3] T. XXIII. p. 121.)

[2]) Marchand und Scheerer, über den Dimorphismus des Schwefels. Journ. f. prakt. Chem. Bd. 24, S. 129.

[3]) Annal. der Physik, Bd. 91, S. 378. Ueber Pseudomorphosen, nebst Beiträger zur Charakteristik einiger Arten derselben. Zweite Fortsetzung.

integrirenden Individuen stets unter sich und gewöhnlich auch mit der Hauptaxe der einhüllenden Krystallcontour parallel sind, liegen in den heteroaxen Paramorphosen die Hauptaxen dieser Individuen in verschiedener, regelloser Richtung. Letzteres scheint der bei weitem häufigere Fall zu seyn. Auch die eben als Beispiel aufgestellten Schwefelkrystalle gehören zu den heteroaxen Paramorphosen.

Fragt man nach der Ursache jener Veränderung der Molecular-Anordnung, durch welche der normale Krystall in einen paramorphen umgewandelt wurde, so ergiebt sich — wenn wir uns hierbei zunächst wieder auf den Schwefel beziehen —, dass dieselbe in der eigenthümlichen Wirkung liegen müsse, welche eine Temperatur-Veränderung auf gewisse dimorphe Körper ausübt.

Die monoklinoëdrischen Schwefelkrystalle besitzen *in statu nascenti* eine Wärme von nahe 112°, bei welcher Temperatur die Erstarrung des geschmolzenen Schwefels erfolgt, und kühlen sich von diesem Wärmegrade allmälig bis zur gewöhnlichen Lufttemperatur ab. Während dieser Temperaturabnahme von ungefähr 100° und zwar besonders während der letzten Stadien derselben, tritt die Veränderung der Molecular-Anordnung ein. Es folgt hieraus, dass in einer eben erstarrten Schwefelmasse andere Bedingungen des Gleichgewichts der Molecularkräfte herrschen müssen, als bei einer um 100° niedrigeren Temperatur. Der unmittelbare Grund hiervon dürfte aber, allem Anschein nach, nicht in diesem Temperatur-Unterschiede selbst, sondern vielmehr in der damit verbundenen Volumveränderung zu suchen seyn. Bei 112° besitzt der erstarrte Schwefel ein entsprechend grösseres Volumen als bei gewöhnlicher Temperatur, oder mit anderen Worten, die Molecüle desselben liegen bei jener Temperatur entfernter von einander als bei letzterer. Der bei einer Temperatur von 112° stattfindende — grössere — Molecular-Abstand setzt die Schwefelmolecüle einer solchen Einwirkung der Molecular-Kräfte aus, dass der Zustand des Gleichgewichtes oder der Ruhe eine Anordnung der Molecüle bedingt, welche der monoklinoëdrischen Krystallform des Schwefels entspricht. Jener kleinere Molecular-Abstand dagegen, welcher bei gewöhnlicher Temperatur eintritt, verursacht, wie die beobachteten Thatsachen lehren, eine veränderte Einwirkung der Molecular-Kräfte; und zwar eine derartige Veränderung derselben, dass jetzt die Bedingungen für den Gleichgewichts- oder Ruhezustand an eine, der rhombischen Krystallform des Schwefels entsprechende Molecül-Anordnung geknüpft sind. Die Ursache, aus welcher jenen beiden verschiedenen Molecular-Abständen zwei so verschiedene Wirkungen der Molecular-Kräfte entsprechen, liegt jedenfalls in der eigenthümlichen Beschaffenheit eines dimorphen Körpers; und es erscheint in dieser Beziehung wenigstens so viel als gewiss, dass die aus einem Systeme anziehender und abstossender Elemente bestehenden Molecular-Kräfte sich bei verschiedenen Molecular-Abständen in einem dimorphen Körper ungleichmässig verändern. Entweder muss — bei Annahme der Kugelgestalt der Molecüle — zunächst die Richtung der Molecular-Kräfte sich verändern, oder es muss — wenn man für gewisse, namentlich dimorphe Körper Molecüle von nicht sphärischer Gestalt postulirt — zunächst die Lage der Molecüle in Bezug auf ihre Dimensionsaxen eine andere werden. Letzteres hat, wenn man hierbei zugleich auf einige andere eigenthümliche Eigenschaften des Schwefels

Rücksicht nimmt, eine erheblich grössere Wahrscheinlichkeit als ersteres. Obwohl sich jedoch hier manche Verhältnisse bieten, welche ohne Zweifel einstmals der Gegenstand einer exacten Forschung und Berechnung seyn werden, so würden wir doch vorläufig bei einer weiteren Verfolgung des eingeschlagenen Weges zu tief in das unsichere Gebiet der Speculation gerathen. Begnügen wir uns also mit den erlangten Vorstellungen und kehren wir wieder zu den Thatsachen zurück.

Als Factum steht fest, dass in dem mit monoklinoëdrischer Atom- oder Molecül-Anordnung erstarrten Schwefel, bei etwa 100⁰ unter seinem Erstarrungspunkte, eine Atom-Gruppirung vor sich geht, welche der rhombischen Krystallform — die der Schwefel beim Krystallisiren aus nassen Auflösungen annimmt — entspricht. Es scheint jedoch, dass es zur Bewegung der Atome aus jener ursprünglichen Anordnung in diese zweite (welche man *vulgo* mit dem veränderten Aufmarschiren eines Corps Soldaten vergleichen könnte) mehr als eines blossen Commandos der Molecular-Kräfte bedürfe; denn sonst müssten, beim Eintreten jener niedrigeren Temperatur, alle betreffenden Schwefelkrystalle ohne Ausnahme zu Paramorphosen werden. Dies geschieht aber nicht. Durch möglichst verzögerte Abkühlung gelingt es mitunter, ganze Drusen solcher Krystalle in ihrem normalen, durchsichtigen Zustande zu erhalten, und erst nach längerer Aufbewahrung stellt sich dann allmälig der paramorphe Zustand bei ihnen ein. Durch Erschütterung der Krystalle, noch mehr aber durch Ritzen derselben mittelst irgend eines scharfkantigen Körpers, geschieht dies fast plötzlich; und es lässt sich sehr deutlich wahrnehmen, wie das Undurchsichtigwerden der Schwefelmasse bei den der mechanischen Gewalt am meisten ausgesetzten Punkten anfängt und sich von hier aus weiter verbreitet. Um die *vis inertiae* zu besiegen und die Schwenkung des ganzen Corps der Molecüle zu bewirken, genügt es also, nur einige derselben aus ihrer Lage zu bringen.

Der innere Bau eines heteroax-paramorphen Schwefelkrystalls führt es mit sich, dass ein solcher Krystall nicht mehr die optischen und morphologischen Eigenschaften besitzt, welche einem normalen monoklinoëdrischen Schwefelkrystalle zukommen. Nicht nur durch einen gewissen Grad der Undurchsichtigkeit, sondern auch durch weit lichtere Farbe und geringeren Glanz, sowohl auf Bruch- als auf Krystallflächen, unterscheidet sich ein Krystall der ersteren Art von dem der letzteren. Sehr dünne Splitter desselben geben sich unter dem Mikroskope im polarisirten Lichte als ein Aggregat krystallinischer Partikel zu erkennen. Zugleich hat die paramorphose Masse einen gewissen Grad der Porosität [1]) angenommen, theils in Folge der regellosen Anordnung der integrirenden rhombischen Individuen, theils in Folge des grösseren specifischen Gewichtes, welches der rhombische Schwefel im Vergleich zum monoklinoëdrischen besitzt. Die Volum-Verminderung des Schwefels bei seinem Uebergange aus dem monoklinoëdrischen Zustande in den rhombischen ist die Ursache einer hierbei stattfindenden Wärmeentwickelung [2]).

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 24, S. 144.

[2]) Ebendaselbst S. 150. — Mitscherlich hat neuerlich (Annal. der Physik, Bd. 88, S. 328) die bei der Paramorphosirung des Schwefels entwickelte Wärmemenge näher bestimmt.

Nachdem wir uns das Wesen und die Entstehung einer Paramorphose durch das Beispiel eines Schwefelkrystalls vor Augen geführt haben, wollen wir zur Betrachtung einiger anderen Paramorphosen übergehen und zunächst besonders das daran hervorheben, was zu einer erweiterten Kenntniss der Paramorphosen im Allgemeinen beitragen kann.

Ein zweites, wenn auch bisher weniger genau erforschtes Beispiel einer Paramorphose bietet sich uns in dem eigenthümlichen Verhalten des Quecksilberjodids dar[1]). Die durch Sublimation dargestellten Krystalle desselben sind von rhombischer Gestalt und gelber Farbe, während das auf nassem Wege gebildete Quecksilberjodid durch eine quadratische Krystallform und hochscharlachrothe Farbe charakterisirt ist. Erschüttert oder ritzt man Krystalle der ersteren Art, so nehmen sie plötzlich die rothe Farbe der zweiten Art an. Wir haben hier also ein Beispiel einer Paramorphose, bei welcher die Veränderung der Atom-Gruppirung mit einer äusserst auffallenden Farbenveränderung verbunden ist.

Als eines dritten, sehr ausgezeichneten Beispiels müssen wir des Verhältnisses zwischen Arragonit und Kalkspath gedenken. Wie G. Rose[2]) gezeigt hat, und Haidinger[3]) bereits früher aus dem Verhalten des Arragonits bei höherer Temperatur gefolgert hatte, lässt sich der Arragonit durch Erhitzung bis zum beginnenden Glühen in Kalkspath umwandeln. Mit anderen Worten also: der rhombisch krystallisirte kohlensaure Kalk verändert sich bei schwacher Glühhitze zu rhomboëdrisch krystallisirtem. Dass es hierbei in der Regel nicht gelingt, die äussere Gestalt der Arragonitkrystalle zu conserviren, liegt theils in der Heftigkeit, mit welcher Umgruppirung der Molecüle eintritt, theils in einem anderen, später zu erwähnenden Umstande. Gewöhnlich zerspringen oder zerstäuben die erhitzten Krystalle in eine Menge kleiner Kalkspathindividuen. Doch gelang es G. Rose an kleinen Arragonitkrystallen, die innere Formumwandlung ohne Zerstörung der äusseren Contouren zu bewirken. Die Natur kennt Mittel und Wege, dieses Experiment noch subtiler auszuführen; dafür sprechen die von Haidinger[4]) und Mitscherlich[5]) beobachteten grossen Krystalle mit äusserer Arragonitform, welche innerlich ein Aggregat von Kalkspath-Individuen darstellen. Letzterer fand, am Vesuv, ein von Lava umschlossenes Gesteinstück, an welchem sich ein Arragonitkrystall befand, dessen äussere Schicht in Kalkspath umgewandelt war, während sein Inneres noch die ursprüngliche Structur des Arragonits zeigte. — Von ganz besonderem Interesse ist uns die Arragonit-Paramorphose, indem sie beweist, dass die paramorphirende Bewegung nicht bloss, wie wir es beim Schwefel erfuhren, durch Temperatur-Erniedrigung, sondern auch durch Temperatur-Erhöhung eintreten könne. Der Grund dieses letzteren Verhaltens bietet sich ebenso leicht dar wie der des ersteren. Wir brauchen hierbei nur zu berücksichtigen: dass die Krystalle des monoklinoëdrischen Schwefels durch

---

[1]) Mitscherlich, in Annal. der Physik, Bd. 26, S. 116. — Hayes, in Schweigg.-Seid. Jahrb. f. Chem. u. Physik, 1829, Bd. 3, S. 199.
[2]) Annal. der Physik, Bd. 42, S. 353.
[3]) Ebendas. Bd. 11, S. 177.
[4]) Ebendas. Bd. 45, S. 179 und Bd. 53, S. 139.
[5]) Ebendas. Bd. 21, S. 158.

Erkalten, also durch Volum-Verminderung, in den specifisch-schwereren rhombischen Schwefel übergehen; die Krystalle des Arragonits aber durch Erhitzen, also Volum-Vergrösserung, in den specifisch-leichteren Kalkspath. In beiden Fällen ist es eine Temperatur-Veränderung, welche die Molecüle des ursprünglichen Krystalls in einen gewissen Abstand zu einander bringt, bei welchem sie durch die Molecularkräfte genöthigt werden, plötzlich aus der einen Gruppirungsart in die andere überzuspringen. Da die Molecüle eines erhitzten Arragonitkrystalls hierbei eine Gruppirungsart mit grösserem Molecular-Abstande als zuvor annehmen, so liegt in dieser plötzlichen Massen-Ausdehnung sehr wahrscheinlich der Hauptgrund jenes oben erwähnten Zerspringens und Zerstäubens.

Wenn es nun feststeht, dass es für jeden dimorphen Körper zwei verschiedene Molecular-Abstände giebt, bei welchen sich die Molecüle zu entsprechend verschiedenen Gruppirungen ordnen, und wenn aus den zuvor angeführten Verhältnissen gefolgert werden kann, dass uns vorzugsweise durch die molecülbewegende Wirkung der Wärme ein Mittel in die Hand gegeben ist, jene bestimmten Molecular-Abstände hervorzurufen, so sollte man meinen, dass es möglich seyn müsse: jede Paramorphose wieder in ihren ursprünglichen krystallinischen Zustand zurückzuführen, nämlich insoweit, dass z. B. der rhombische Schwefel bei einer den Schmelzpunkt desselben nicht ganz erreichenden Temperatur wieder zu monoklinoëdrischem Schwefel wird. In der That lässt sich dies beim Schwefel bewerkstelligen. Erhitzt man rhombischen Schwefel (specif. Gewicht = 2,05) während 12 — 14 Stunden — in einem Luftbade oder papinschen Topfe — anhaltend bis zu 109 — 110^0, so erhält derselbe hierdurch das specifische Gewicht des monoklinoëdrischen Schwefels = 1,98 [1]). Anders verhält es sich mit dem Kalkspath. Dieser sollte sich eigentlich, da wir ihn bei höherer Temperatur aus Arragonit entstehen sahen, bei niederer Temperatur wieder in letzteren umwandeln lassen, wenn jener Schluss eine allgemeine Gültigkeit besässe. Allein man kann den Kalkspath bis zu — 30^0 und darunter erkälten, ohne dass jene Veränderung eintritt. Dies ist einer von den oben erwähnten Gründen, welche dafür sprechen, dass wir uns die Molecüle nicht alle von Kugelgestalt und mit Kräften begabt zu denken haben, welche bei verschiedenen Molecülar-Abständen ihre Richtung ändern. Denn bei solcher Vorstellung wäre kein Grund ersichtlich, warum die Molecüle des Kalkspaths bei niederer Temperatur nicht wieder die Arragonit-Anordnung annehmen sollten. Denkt man sich dagegen die Molecüle der betreffenden Körper von anderer als sphärischer Gestalt, so kann man sich dieselben bei einer gewissen Anodnung so an einander gefügt — gewissermaassen in einander verzahnt — vorstellen, dass ihre rückgängige Bewegung mehr oder weniger grosse mechanische Hindernisse zu überwinden hat. Daher mag es auch kommen, dass sowohl die monoklinoëdrischen Krystalle des Schwefels als des Quecksilberjodids meistens erst einer gewissen mechanischen Hülfe (durch Ritzen oder Erschüttern) bedürfen, um in ihrer Masse respective die rhombische und quadratische Molecül-Gruppirung anzunehmen. —

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 24, S. 146.

An die drei aufgestellten Beispiele des Schwefels, Quecksilberjodids und Arragonits wollen wir zunächst folgende

Paramorphosen künstlich dargestellter Substanzen

reihen, und dieselben in Kürze mit jenen Beispielen vergleichen, von denen der Schwefel und das Quecksilberjodid bereits in diese Classe gehören.

Salpeter. Nach Frankenheim [1]) hat dieses Salz, ausser seiner längst bekannten rhombischen — arragonitähnlichen — Krystallform, auch noch eine rhomboëdrische — kalkspathähnliche — Gestalt. Durch Ritzung nehmen die Rhomboëder einen Zustand an, welcher es wahrscheinlich macht, dass sie nun aus einem Aggregate von kleinen rhombischen Individuen bestehen, und also eine der Arragonit-Paramorphose entgegengesetzte Paramorphose bilden. Sie entsprechen einem — bisher noch nicht beobachteten — kohlensauren Kalk mit äusserer Kalkspath- und innerer Arragonit-Form.

Schwefelsaures Nickeloxyd, $NiO . SO_3 + 7HO$. Der Nickelvitriol kann sowohl in rhombischen als in quadratischen Krystallen erhalten werden. Setzt man die Krystalle der ersten Art dem Sonnenlichte aus, so verwandeln sie sich nach zwei bis drei Tagen, mit Beibehaltung ihrer chemischen Zusammensetzung und äusseren Form in ein Aggregat von Quadratoctaëdern [2]).

Selensaures Zinkoxyd, $ZnO . SeO_3 + 7HO$, dimorph und isomorph mit dem vorhergehenden Salze, verhält sich, nach Mitscherlich, genau ebenso; nur geht die paramorphirende Umwandlung nach viel kürzerer Zeit, mitunter schon nach wenigen Augenblicken vor sich. Die Paramorphosen dieser beiden Salze (äussere rhombische Gestalt bei innerer quadratischer Form) sind vollkommen analog der angeführten Paramorphose des Quecksilberjodids.

Noch manche andere Gebilde mögen in diese Classe gehören, doch mangelt es vor der Hand an genaueren Untersuchungen, um dies mit Sicherheit auszumachen. So z. B. ist es wahrscheinlich, dass das Trübe- und Undurchsichtigwerden der aus ihrem geschmolzenen Zustande erstarrten arsenigen Säure auf einem eintretenden Paramorphismus beruht, welcher möglich erscheint, seitdem Wöhler [3]) die Dimorphie dieser Substanz nachgewiesen hat. Ferner dürfte das honigsteinsaure Ammoniak, nach dem von Wöhler [4]) beobachteten eigenthümlichen Verhalten desselben, hierher zu rechnen seyn. Allein es giebt auch mehrere Gebilde, welche leicht irrthümlich für Paramorphosen gehalten werden können. Erwärmt man die Krystalle des essigsauren Kupferoxyds + 5 At. Wasser zu einer Temperatur von 30 — 35°, so werden sie undurchsichtig und verändern dabei ihre blaue Farbe in eine grüne, ohne ihre äussere rhombische Gestalt einzubüssen. Zerdrückt man einen solchen Krystall, so bemerkt man, dass er aus einem Aggregate kleiner monoklinoëdrischer Krystallindividuen besteht [5]).

---

[1]) Annal. der Physik, Bd. 40, S. 447.
[2]) Mitscherlich Ebendas. Bd. 11, S. 323.
[3]) Ann. de Chim. et de Phys. T. 51, p. 210.
[4]) Annal. der Physik, Bd. 7, S. 325.
[5]) Ebendas. Bd. 37, S. 166.

Man könnte also leicht zu dem Glauben veranlasst werden, es hier mit einer Paramorphose zu thun zu haben; allein bei näherer Untersuchung fand Wöhler, dass diese monoklinoëdrischen Krystalle nicht mehr dieselbe chemische Zusammensetzung besitzen, welche das rhombische Salz vor der Erhitzung hatte. Es traten hierbei 4 At. Wasser aus der Verbindung und liessen ein mit diesem Wasser mechanisch gemengtes essigsaures Kupferoxyd + 1 At. Wasser zurück. Solcher und ähnlicher Fälle, in denen Wasser, Sauerstoff u. s. w. von einer krystallisirten Substanz, auf eine dem Auge des Beobachters wenig bemerkbare Weise, abgegeben oder aufgenommen werden, giebt es nicht wenig zahlreiche. Dass aber derartige Gebilde nicht mit Paramorphosen verwechselt werden dürfen, wird uns noch einleuchtender bei Berücksichtigung des Folgenden werden.

Man hat die Frage aufgeworfen: ob nicht die Paramorphosen, trotz ihrer eigenthümlichen Bildungsart und Beschaffenheit, gleichwohl zu den Pseudomorphosen zu rechnen seyen? In gewisser Hinsicht kann dies unläugbar mit Recht geschehen; denn jeder paramorphe Krystall besteht aus einer krystallinischen Masse, deren innere Form sich hinter den Contouren einer anderen — Pseudo- — Form versteckt. Ein paramorpher Schwefelkrystall der oben beschriebenen Art lässt sich als eine Pseudomorphose von rhombischem Schwefel nach monoklinoëdrischem Schwefel betrachten. Diese classificatorische Beziehung kann uns aber nicht verhindern, einen sehr wesentlichen Unterschied zwischen einer Pseudomorphose gewöhnlicher Art und einer Paramorphose zu erkennen. Während erstere — gleichviel ob eine Umwandlungs- oder Verdrängungs-Pseudomorphose — stets durch eine über die Gränzen des ursprünglichen Krystalls hinausgehende Molecül-Wanderung gebildet wurde, entstand die Paramorphose durch eine innerhalb der Gränzen des ursprüglichen Krystalls stattfindende Molecül-Umsetzung. Während die Bildung einer gewöhnlichen Pseudomorphose mechanische Abzugswege für einen Stoffwechsel verlangt und stets mit Veränderung des ursprünglichen absoluten Gewichtes verbunden ist, beruht der Process des Paramorphismus einzig und allein auf einer innerhalb des betreffenden Krystalls stattfindenden Molecular-Anziehung, deren Ursachen und Wirkungen auch bei völliger Absperrung aller mechanischen Abzugswege eintreten können. Von welcher Bedeutung diese Thatsache ist, werden wir bald näher einsehen.

Wenn man also unter der Benennung „Pseudomorphosen“ sämmtliche epigenetische Krystallgebilde zusammenfassen will, so hat man jedenfalls die Paramorphosen als eine besondere Abtheilung derselben zu unterscheiden. Allein dann fehlt es wieder für diejenigen Pseudomorphosen, welche nicht Paramorphosen sind, an einer besonderen Benennung. Dieselben als „normale“ oder „gewöhnliche Pseudomorphosen“ zu bezeichnen, dürfte kaum allgemeinen Anklang finden. So lange wir uns daher mit der Terminologie und Systematik der gesammten Epigenien noch nicht auf dem Reinen befinden, erscheint es am zweckmässigsten, die Benennungen Pseudomorphose und Paramorphose als coordinirt zu gebrauchen. Bei der Fortsetzung unserer Betrachtungen werden wir dies thun.

Nachdem wir jetzt das Gebiet der Paramorphosen möglichst scharf umgränzt und mit einer für die Pseudomorphosen unübersteiglichen

Schranke umgeben zu haben meinen, kommen wir nochmals auf jene oben erwähnten Pseudomorphosen zurück, welche leicht mit Paramorphosen verwechselt werden können. Das angeführte Verhalten des essigsauren Kupferoxyds + 5 At. Wasser ist ein sehr charakterisches Beispiel derartiger Gebilde. Wir haben gesehen, dass sich ein Krystall dieses Salzes schon bei der niedrigen Temperatur von 30 — 35⁰, unter Beibehaltung seiner äusseren Form, in ein mechanisches Gemenge von Wasser und kleinen Krystallindividuen des essigsauren Kupferoxyds + 1 At. ḢO umwandelt. Hätte man den Krystall, vor der zersetzenden Erwärmung, in irgend eine, sich an seine Contouren scharf anschmiegende Hülle vollkommen hermetisch eingeschlossen und dann auf 30 — 35⁰ erwärmt, so würde er ohne Zweifel dieselbe Umwandlung erlitten haben. Es handelt sich also hier um eine Epigenie ganz eigenthümlicher Art. In Betreff nämlich, dass ihre Bildung bei völliger Absperrung aller mechanischen Communication möglich ist, gehört dieselbe zu den paramorphen Gebilden; in Betreff aber, dass ihre Bildung mit einer Veränderung der chemischen Zusammensetzung verbunden war, müssen wir sie zu den Pseudomorphosen rechnen. Nicht um einer gewissen unfruchtbaren Eintheilungslust zu fröhnen, sondern weil auch in diesem Falle eine Unterscheidung wichtig erscheint, wollen wir diese Zwitter-Epigenien durch die Benennung Pseudo-Paramorphosen bezeichnen.

Pseudo-Paramorphosen, durch ganz ähnliche Wasser-Ausscheidung, wie beim essigsauren Kupferoxyd + 5 ḢO, lassen sich ausserdem darstellen aus den Krystallen des Zinkvitriols [1], Eisenvitriols [2], Bittersalzes [3], jodsauren Natrons [4] u. s. w. Neuerlich hat Rud. Wagner [5]) auch auf eine Pseudo-Paramorphose in der organischen Chemie aufmerksam gemacht. Sie entsteht, indem man die rhombischen (schwerspathähnlichen) Krystalle des Alloxans ($C_8 H_2 N_2 O_8$) + 8 ḢO erwärmt, wodurch sie sich unter Beibehaltung ihrer äusseren Gestalt in ein Aggregat von monoklinoëdrischen Krystallen des Alloxans + 2 ḢO verwandeln. Gewiss lassen sich noch zahlreiche Beispiele dieser Art auffinden, welche der Beobachtung entgangen sind, weil die Aufmerksamkeit bisher im Ganzen nur wenig auf solche Verhältnisse gerichtet war.

Wir haben uns bis jetzt vorzugsweise unter den auf nassem Wege gebildeten künstlichen Verbindungen nach Paramorphosen umgesehen; allein die Beispiele des Schwefels und Quecksilberjodids leiten uns auch auf die Producte des trockenen Weges. Was könnte hier näher liegen, als die mancherlei krystallinischen Gebilde der metallurgischen Schmelz-Processe, und darunter besonders die Schlacken, genauer zu betrachten? Vorzugsweise ist es der Eisenhohofen-Process, welcher uns eine Menge schön krystallisirter Schlacken liefert. Was uns an diesen zunächst auffallen muss, ist die so häufig auftretende Undurchsichtigkeit derselben. Fast alle diese Schlackenkrystalle befinden sich in einem Zustande der Opacität, welcher an den des para-

---

[1]) Haidinger, in Annal. der Physik, Bd. 6, S. 191. — Mitscherlich, ebendas.
[2]) Mitscherlich, ebendas. Bd. 11, S. 323.
[3]) Derselbe, L. Gmelin's Handb. d. Chem., 4te Aufl., Bd. 2, S. 234.
[4]) Rammelsberg, in Annal der Physik, Bd. 44, S. 548.
[5]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 61, S. 126.

morphen Schwefels erinnert. Allerdings kann dieser Zustand für sich keinen Schluss auf Paramorphismus rechtfertigen; und es ist sogar gewiss, dass derselbe in manchen Fällen mit einer anderen Ursache in Verbindung steht; allein es ist ebenso ausgemacht, dass es Schlackenkrystalle giebt, deren Masse unverkennbar den charakteristischen inneren Bau einer Paramorphose besitzt [1]). Da die meisten dieser Krystalle nach ihrer Entstehung einer schnellen Abkühlung ausgesetzt waren, und da die paramorphen Schwefelkrystalle vorzugsweise leicht bei einem raschen Sinken der Temperatur entstehen, so könnte besonders in diesem Umstande eine Veranlassung zu paramorphen Schlackengebilden — in den Fällen, wo eine vorhandene Dimorphie sie überhaupt möglich macht — zu suchen seyn.

Ein grosser Theil der Geologen behauptet: dass die krystallinischen Silicat-Gebirgsarten sich ehemals in einem geschmolzenen oder doch stark erhitzten Zustande befanden und aus diesem durch allmäliges Erkalten in ihren jetzigen übergegangen seyen. Wenn sich dies — was wir wegen zahlreicher, gewichtiger Gründe kaum bezweifeln können — wirklich so verhält, so sind wir, nach den eben mitgetheilten Erfahrungen berechtigt, das Auftreten von Paramorphosen innerhalb der krystallinischen Silicat-Gebirgsarten und überhaupt in allen, einer höheren Temperatur ausgesetzt gewesenen Gesteinen nicht nur für möglich, sondern sogar für höchst wahrscheinlich zu halten. Wenn hier auch eine sehr langsam vor sich gegangene Abkühlung oftmals der Paramorphosen-Bildung nicht günstig gewesen seyn mag, so treten doch bei den gedachten Gesteinen einige Umstände hinzu, welche eine solche Bildung begünstigen mussten. Erstens nämlich sind manche dieser Gebirgsarten bei grossem Drucke (unter darüberliegenden Gebirgsmassen und unter Meeresbedeckung) erstarrt, später aber mehr oder weniger von diesem Drucke befreit worden. Der Gedanke liegt sehr nahe: es habe diese Abnahme des Druckes eben so gut eine veränderte Molecül-Gruppirung in der Masse eines Krystalls veranlassen können, wie es durch eine Temperatur-Veränderung geschieht. Denn wir haben gesehen, das letztere die Paramorphosen-Bildung zunächst nur dadurch veranlasst, dass sie auf den Molecular-Abstand wirkt; ganz dieselbe Wirkung übt aber der Druck aus. Zweitens dürfte es mitunter der Fall gewesen seyn, dass eine schon erstarrte und mehr oder weniger erkaltete Gebirgsart von Neuem erhitzt worden ist. Auch dies kann — in ähnlicher Weise wie das sogenannte Réaumur'sche Porcellan entsteht — die Bildung von Paramorphosen veranlasst haben.

Die zuletzt angedeutete Möglichkeit der Paramorphosen-Bildung, durch Erhitzung von Mineralien bis zu einem gewissen Punkte, führt uns auf:

Künstlich erzeugte Mineral-Paramorphosen.

Das oben betrachtete instructive Beispiel der Umwandlung des Arragonit in Kalkspath bei höherer Temperatur liefert bereits einen

[1]) In dem bereits einem geognostischen uud mineralogischen Publicum angekündigten und von so vielen Seiten her erwartungsvoll begrüssten Werk des Herrn Geheimerath v. Leonhard über die „Hüttenerzeugnisse, als Stützpunkt geologischer Hypothesen" dürften wir auch über diesen Punkt einigen näheren Mittheilungen entgegenzusehen haben.

werthvollen Beitrag zu dieser Abtheilung der Paramorphosen. Ebenso ist das erwähnte Verhalten des rhombischen (natürlich vorkommenden) Schwefels bei einer Temperatur von 109 bis 110⁰ hierher zu rechnen.

Ferner dürften gewisse pyrognomische Mineralien[1]) in ihrem verglimmten Zustande die Rolle von Paramorphosen spielen. Das betreffende Verhalten einiger derselben wollen wir hier näher betrachten.

Der Gadolinit von Hitteröe bei Flekkefjord in Norwegen bietet ganz besonders merkwürdige Verhältnisse in dieser Hinsicht dar[2]). Erhitzt man, bei möglichst schnell steigender Temperatur, ein nicht zu kleines Stück dieses Minerals in einem Platintiegel, dessen Deckel man nicht weiter offen stehen lässt, als nöthig ist, um das Stück beobachten zu können, so bemerkt man beim Eintreten der dunklen Rothglühhitze eine sehr auffallende Lichterscheinung. An den Stellen nämlich, wo der Gadolinit den Platintiegel berührt, und wo er also am stärksten erhitzt wird, sieht man plötzlich einen hellen Feuerstrom entstehen und sich mit ziemlich grosser Geschwindigkeit, zum Theil ruckweise, durch das ganze Stück fortpflanzen. Die Erscheinung hat viel Aehnlichkeit mit einer Verbrennung, oder vielmehr mit einem lebhaften Verglimmen[3]). Nach dem Erkalten findet man den so behandelten Gadolinit in mehreren seiner früheren Eigenschaften erheblich verändert, obgleich sein absolutes Gewicht — eine geringe Abnahme desselben von 0,2 bis 0,3 Proc. als unwesentlich betrachtet — dasselbe geblieben ist. Er besitzt jetzt einen merklich grösseren Grad von Pelluciditāt und hat seine, vor dem Glühen graulich grüne Farbe in eine gelblich bouteillengrüne umgewandelt. Noch in die Augen fallender zeigt sich dieser Unterschied unter dem Mikroskope. Körnchen des ungeglühten Minerals, welche hier dunkelgrün erschienen, sind durch das Glühen beinahe farblos oder schwach gelblich grün geworden. Mit dieser Veränderung optischer Eigenschaften steht eine Verschiedenheit des specifischen Gewichtes im Zusammenhange. Während der ungeglühte Gadolinit ein specif. Gewicht von 4,35 besass, ist das des verglimmten Gadolinit = 4,63. Es hat also bei dem Eintreten jener eigenthümlichen Feuererscheinung eine Volum-Abnahme von nahe 6 Proc. stattgefunden. Prüft man den Gadolinit in diesen beiden Volumzuständen unter dem Mikroskope im polarisirten Lichte, so gelangt man zu dem unerwarteten Resultate: dass die Anordnung seiner Molecüle in beiden Fällen eine vollkommen homogen-krystallinische ist. Dünne Splitter, sowohl des frischen als des verglimmten Gadolinits zeigen mit grosser Deutlichkeit die Lichtphasen eines anisometrisch krystallinischen Körpers. Die Veränderung des specifischen Gewichtes hängt hier also nicht mit der Bildung eines derartigen Aggregates kleiner Krystallindividuen zusammen, wie wir dies bei den heteroaxen Paramorphosen kennen gelernt haben. Da nun aber die beiden Volumzustände des Gadolinits nothwendigerweise zwei verschiedenen Kry-

---

[1]) Bulletin de la Soc. de France, 2e sér., T. IV, p. 487. — Nyt Magazin for Naturvidenskaberne, Bd. 3 (1842), S. 347.

[2]) Annal. der Physik, Bd. 51, S. 393. — Gäa norvegica. Heft 2, S. 326.

[3]) Dass diese Erscheinung nicht bloss in einer Licht-, sondern auch in einer Wärmeentwickelung besteht, hat H. Rose (Annal. der Physik, Bd. 59, S. 479) durch einen sinnreichen Versuch bewiesen.

stallformen entsprechen müssen, so folgt hieraus: dass durch Erhitzung eines Gadolinitkrystalls bis zum eintretenden Verglimmen eine homoaxe Paramorphose entsteht. Allein es findet hierbei noch ein besonderer Umstand statt. Bis jetzt liefert uns der Gadolinit das erste Beispiel einer durch Erhitzung gebildeten Paramorphose, deren specifisches Gewicht grösser als das der ursprünglichen Substanz ist. Dies lässt sich, die gleiche chemische Zusammensetzung des frischen und des verglimmmten Gadolinits verausgesetzt, mit unseren oben ausgesprochenen Ansichten über die Entstehungsart solcher Paramorphosen nicht wohl in Einklang bringen. Ist aber die chemische Constitution des Gadolinits nach dem Verglimmen wirklich ganz die nämliche wie vor demselben? Dass dieses Mineral durch Glühen sein absolutes Gewicht so gut wie gar nicht verändert, und dass es hierbei nichts als jenen unwesentlichen kleinen variablen Feuchtigkeitsgehalt von 0,2 — 0,3 Proc. einbüsst, ist factisch. Allein dies schliesst die Vorstellung nicht aus: dass die chemischen Bestandtheile des Gadolinits sich beim eintretenden Verglimmen in der That zu einer anderen chemischen Verbindung als zuvor zusammenlegen. Dieser Fall ist, wie man leicht einsieht, wesentlich von einer Dimorphie verschieden. Der Gadolinit von Hitteröe enthält unter seinen Bestandtheilen die Oxyde des Yttriums, Erbiums, Terbiums, Cers, Didyms, Lanthans, Berylliums und Eisens. Wäre es nicht möglich, dass namentlich der Sauerstoff dieser Oxyde, bei der Temperatur des Rothglühens, sich zwischen den genannten Metallen in einem anderen stöchiometrischen Verhältnisse vertheilte, als solches im ungeglühten Gadolinit stattfindet? Durch eine chemische Untersuchung dürfte dies allerdings schwierig nachzuweisen seyn. Sollte es aber gleichwohl einmal geschehen: dann wäre ein verglimmter Gadolinitkrystall eine Pseudo-Paramorphose.

Ein ähnliches, bisher jedoch weniger genau als beim Gadolinit untersuchtes Verhalten zeigen die pyrognomischen Mineralien: Orthit[1]), Pyrochlor, Tschewkinit, Uranotantal, Euxenit[2]), Polykras[3]), Malakon[4]), und eine gewisse Art des Sphen[5]). Auf die Möglichkeit der künstlichen Paramorphosenbildung bei einigen anderen Mineralien werden wir im folgenden Abschnitte zurückkommen.

Natürlich vorkommende Mineral-Paramorphosen.

Das zuerst von Mitscherlich und Haidinger beobachtete Vorkommen des Kalkspaths in der äusseren Form des Arragonit blieb lange Zeit die einzige Thatsache, welche, nach unserer Art der Eintheilung, als zu diesem dritten Abschnitte gehörend betrachtet werden konnte. Die von beiden Forschern näher beschriebenen Verhältnisse dieses Vorkommens (an drei verschiedenen Fundorten) lassen keinen Zweifel übrig, dass die Umbildung der Arragonitmasse in Kalkspath durch höhere Temperatur, also in derselben Weise ge-

---

[1]) Annal. der Physik, Bd. 51, S. 493. — Gäa norvegica, Heft 2, S. 324.
[2]) Ebendas. Bd. 51, S. 499.
[3]) Gäa norvegica, Heft 2, S. 330.
[4]) Ebendas. S. 332.
[5]) Es ist dies, nach Berzelius, der Sphen von Frugård in Finnland. S. Berzelius' Anwendung des Löthrohrs, 2te Aufl., S. 214.

schehen sey, wie G. Rose diese Umwandlung künstlich hervorgerufen hat.

Im ersten Nachtrage zu seinen Pseudomorphosen des Mineralreichs beschreibt Blum (S. 149) ein krystallinisches Gebilde von Strahlkies nach Eisenkies, also von rhombischem Doppelt-Schwefeleisen in der äusseren Form des tesseralen Doppelt-Schwefeleisens (Schwefelkieses). Auf den ersten Blick könnte man der Meinung seyn, hierin ein zweites Beispiel einer natürlich vorkommenden Mineral-Paramorphose zu erblicken. Bei genauerer Betrachtung wird dies aber zweifelhaft. Die gedachten Krystalle finden sich, bei Liebnitz in Böhmen, in einem zur Braunkohlenformation gehörigen plastischen Thone. Ihr Inneres zeigt sich nicht stetig durch Strahlkies erfüllt, sondern man gewahrt darin häufig leere Räume und Reste von gewöhnlichem Schwefelkies. Es sieht also aus, als ob die ursprünglich vorhanden gewesenen Schwefelkieskrystalle zuerst theilweise zersetzt und fortgeführt worden seyen, und darauf erst eine Bildung von Strahlkies innerhalb der entstandenen leeren Räume begonnen habe. Verhält sich dies wirklich so, dann haben wir hier ein Gebilde, welches zwar hinsichtlich seiner jetzigen Beschaffenheit zu den Paramorphosen gerechnet werden kann, nicht aber in Betreff seiner Enstehungsart. Denn letztere setzte eine — in jenem plastischem Thone auf keine Schwierigkeiten stossende — Communication zwischen dem Raume der Krystalle und den angränzenden Räumen voraus; mit anderen Worten: es fand hier eine über die Gränzen des Krystalls hinausgehende Molecül-Wanderung statt. Das Auftreten von Strahlkies nach Schwefelkies unter solchen Umständen wäre alsdann dem Charakter einer Pseudo-Paramorphose entsprechend.

Eine gleiche Bewandtniss hat es möglicherweise mit einem von Sillem[1]) nachgewiesenen Vorkommen von Schwefelkies nach Strahlkies, also der Umkehrung des vorigen Verhältnisses. Doch ist es schwierig, ein entscheidendes Urtheil hierüber zu fällen.

Wöhler[2]) hat gezeigt, dass das auf trockenem Wege bereitete Schwefeleisen in deutlichen tesseralen Krystallen erhalten werden kann, also ein wirklicher Schwefelkies oder Eisenkies ist. Nach allen bisherigen Erfahrungen bildet sich dagegen der Strahlkies ausschliesslich auf nassem Wege. Es wäre also wohl möglich, dass durch Erhitzen eines Strahlkies-Krystalls bis zu einer gewissen Temperatur — und unter besonderen, einer chemischen Zersetzung vorbeugenden Vorsichtsmaassregeln — eine Paramorphose von Schwefelkies in der äusseren Gestalt des Strahlkieses erhalten werden könnte. —

In der ganzen Summe der bis hierher über die Existenz und das Wesen der Paramorphosen angeführten Thatsachen lag gewiss Aufforderung genug, nach anderweitigen Beispielen dieser Gebilde innerhalb der krystallinischen Gebirgsarten zu forschen. Es liess sich vermuthen, dass in dem weiten und faltenreichen Gewande der Pseudomorphosen so manche Paramorphose sich versteckt gehalten habe, und dass andere derartige Epigenien bisher der Beobachtung ganz entgangen seyen. Die Erfahrungen der neuesten Zeit haben dies vollkommen bestätigt.

---

[1]) v. Leonhardt's u. Bronn's Jahrb. 1851, S. 399. — Blum's zweiter Nachtrag zu den Pseudomorphosen, S. 125.

[2]) Annalen der Physik. Bd. 37, S. 238.

Ehe wir zur Beschreibung mehrerer Paramorphosen des Mineralreichs übergehen, dürfte es zweckmässig seyn, uns einige allgemeine Merkmale vorzuführen, durch welche derartige Gebilde erkannt werden können.

a. Das erste Merkmal einer Paramorphose besteht in einer morphologischen Beschaffenheit ihrer Masse, welche der äusseren Form ihrer Krystalle nicht zukommt. Bei manchen homoaxen Paramorphosen kann ein solcher Zustand nicht leicht der Beobachtung entgehen, während er bei anderen nur durch genaue Prüfung entdeckt wird [1]). Bei den heteroaxen Paramorphosen ist er oftmals sehr in die Augen fallend. Die körnig-krystallinische, marmorähnliche Structur solcher Krystalle zeigt sich zuweilen schon dem unbewaffneten Auge mit vollkommenster Deutlichkeit, und kann nicht selten auch auf äusseren Krystallflächen bemerkt werden. Mitunter aber tritt die marmorähnliche Structur in einem solchen Grade der Feinkörnigkeit auf, dass sie sich kaum noch durch die Loupe mit Sicherheit erkennen lässt. In solchem Falle giebt die Beobachtung unter dem Mikroskope im polarisirten Lichte (zwischen zwei gekreuzten Polarisations-Ebenen [2]) den Ausschlag. Während hier jeder homogen-krystallinische Körper entweder, wenn er ein isometrischer ist, gar keine Einwirkung auf das polarisirte Licht zeigt, oder, wenn er ein anisometrischer ist, bei seiner horizontalen Umdrehung um 360^0 die bekannten Licht-Phasen hervorbringt, so erblickt man den Splitter eines mikro- oder kryptokrystallinischen Körpers während solcher Umdrehung stetig und mehr oder weniger gleichförmig erhellt, was durch die verschiedene Axen-Lage der integrirenden kleinen Krystall-Individuen veranlasst wird. — Bei dieser Untersuchung der Krystallstructur hat man zugleich darauf zu achten, ob dieselbe mit grober Porosität, hohlen und drusigen Räumen, überhaupt mit solchen Eigenschaften verbunden ist, welche eine Pseudomorphose zu verrathen pflegen. Zwar kann ein paramorpher Krystall, wie unter anderen das Beispiel der paramorphen Krystalle des geschmolzenen Schwefels zeigt, ebenfalls eine gewisse Porosität besitzen; allein diese ist so feiner Art, dass sie von dem drusigen, zerfressenen Zustande vieler Pseudomorphosen ohne die mindeste Schwierigkeit unterschieden werden kann. Die Bruchfläche eines heteroaxparamorphen Krystalls stellt sich dem Auge als eine gleichförmige, den Raum stetig erfüllende, körnig-krystallinische Masse dar. Auch zeigt die chemische Untersuchung derselben, dass sie eine nach stöchiometrischen Gesetzen zusammengesetzte chemische Verbindung, nicht aber — wie bei so manchen Paramorphosen — ein aus zugeführten Stoffen und Zersetzungsresten, oder aus zersetzten und nicht zersetzten Theilen bestehendes mechanisches Gemenge sey.

b. Ein zweites, für die Erkennung von Paramorphosen sehr wichtiges Merkmal besteht in einem Complex von Verhältnissen, welche sich auf das Vorkommen derartiger Gebilde beziehen. Die Pseudomorphosen werden bekanntlich vorzugsweise auf Gängen, Lagern, in zerklüfteten, zersetzten oder an und für sich schon sehr undichten Ge

---

[1]) Am Schlusse dieses Artikels werden wir darauf zurückkommen.

[2]) Am besten scheint es, zwei gut polarisende Turmalinplatten hierzu anzuwenden, von denen man die eine unterhalb des Objectes und die andere über dem Ocular anbringt.

birgsmassen, kurz an Localitäten angetroffen, wo Quell- oder Tagewässer, aufsteigende Gase oder Dämpfe, atmosphärische Einflüsse u. s. w. entweder schon einen gebahnten Weg vorfanden, oder ihn sich mehr oder weniger leicht verschaffen konnten. An allen solchen Orten ist das Vorkommen von Pseudomorphosen wenigstens möglich; allein es folgt keineswegs daraus, dass wir daselbst nicht zugleich auch Paramorphosen zu suchen berechtigt seyen. Sehr leicht konnte es geschehen — und es giebt mehrfache Belege dafür —, dass Paramorphosen nach ihrer Bildung zersetzenden Einflüssen ausgesetzt waren, welche denselben, wenigstens auf ihrer Oberfläche, das für viele Pseudomorphosen charakteristische Ansehen gaben. Wenn sich in solchem Falle nicht zugleich auch unveränderte, frische Krystalle auffinden lassen, kann eine richtige Diagnose mit grossen Schwierigkeiten verknüpft seyn. Anders verhält es sich aber, wenn wir Krystalle von der eigenthümlichen Structur der Paramorphosen mitten in einem dichten, unzersetzten krystallinischen Gesteine eingewachsen finden. Innerhalb solcher Gesteinsmassen kann unmöglich die zur Entstehung von Pseudomorphosen durchaus nothwendige Stoff-Wanderung stattgefunden haben. Wenn wir mitunter finden, dass ein an der Erdoberfläche oder in einer Grube abgeschlagenes Stück Granit einen gewissen Gehalt an hygroskopischer Feuchtigkeit besitzt, so kann der sich dadurch und unter solchen Verhältnissen manifestirende Grad von Porosität nicht im mindesten dazu dienen, eine Hypothese wahrscheinlich zu machen, welche der Erfahrung und den physikalischen Gesetzen in der grellen Weise widerspricht, wie die Behauptung: dass alle krystallinischen Gebirgsarten nicht viel anderes als ein mit verschiedenen Flüssigkeiten vollgesogener Schwamm seyen, und dass diese Flüssigkeiten in dieser schwammartigen Masse circulirten, wie etwa der Saft oder das Blut in einem belebten organischen Körper. Ein näheres Eingehen auf diese eigenthümliche Hypothese dürfte wohl der grossen Mehrzahl der Forscher als sehr überflüssig erscheinen. In der That ist eine Widerlegung derselben kaum eher an ihrem Platze, als bis man versucht haben wird, wenigstens eine Art von Beweis dafür aufzustellen [1]).

Es würde uns zu weit führen, wenn wir hier aller der speciellen Merkmale gedenken wollten, aus denen sich in gewissen Fällen schliessen lässt, ob ein — als accessorischer oder wesentlicher Gemengtheil eines krystallinischen Gesteins auftretendes — Mineral, ein aborigines oder ein eingewandertes sey? Die aus der Beobachtung zahlreicher Mineralfundstätten abgeleiteten Erfahrungen dürften hierbei die besten Lehrmeister für jeden Beobachter abgeben. Früherhin sind die Verhältnisse des Vorkommens — ebenso wichtig bei der Mineral-Dia-

---

[1]) So entschieden der physikalische Geolog jene Permeabilität der krystallinischen Gesteine im Allgemeinen zurückweisen muss, so geneigt wird er seyn, eine Bewegung von Flüssigkeiten auf gebahnten Wegen im Erdinneren und an der Erdoberfläche für wahrscheinlich und factisch zu halten. In dieser Beziehung ist es, in welcher uns die Bischof'sche Theorie der Quell- und Tagewässer die werthvollsten Aufklärungen und Winke über viele bisher räthselhafte geologische Phänomene geliefert hat. Die Ausdehnung dieser Theorie aber zu einer Art von geologischem Universalmittel ist um so mehr zu bedauern — wenn auch um so weniger gefährlich — als die dadurch angestrebte hydropathische Herstellung der krystallinischen Silicatgesteine mit einem Ignoriren geognostischer Verhältnisse verknüpft ist, welches den Bau der Felsmassen nicht länger als Haupt-Grundlage jeder geologischen Forschung anerkennt.

gnose wie der Bau der Felsmassen in der Geologie — mitunter bis zu einem, man könnte fast sagen humoristischen Grade vernachlässigt worden. Inzwischen wollen wir nicht die Thaten unserer Vorfahren bespötteln; denn auch wir werden unsere Nachkommen haben. Ein jeder Mineralog hat die Mineralien zuerst in den Kästen des Lehrers kennen gelernt, und es ist noch kein sehr grosser Zeitraum verstrichen, seitdem man angefangen hat, die instructivste aller Mineraliensammlungen in der Natur selbst zu erkennen.

Eine Erwähnung bei dieser Gelegenheit dürfte die wesentliche Verschiedenheit der Diagnose bei paramorphen und pseudomorphen Mineralgebilden verdienen. Um eines dieser Gebilde mit Recht für eine Paramorphose in Anspruch nehmen zu können, bedarf es, hinsichtlich der Verhältnisse des Vorkommens, in manchen Fällen eines Nachweises der Unwahrscheinlichkeit oder Unmöglichkeit einer hierbei betheiligt gewesenen Stoffwanderung. Um aber eine Pseudomorphose mit Sicherheit als solche zu beanspruchen, muss der Möglichkeits-Beweis dieser Stoffwanderung gegeben werden. Während wir uns also, in Betreff der Paramorphosen, hauptsächlich nur an den in der Natur *gegenwärtig* angetroffenen *Thatbestand* zu halten brauchen, nöthigen uns die Pseudomorphosen zu einer Combination von Schlüssen und Beobachtungen, durch welche wir einige für uns grösstentheils verloren gegangene Blätter der geologischen Geschichte ergänzen müssen. Im Allgemeinen ist daher die Diagnose der Pseudomorphosen mit erheblich grösseren Schwierigkeiten verbunden als die der Paramorphosen; und am wenigsten bei ersterer sollten die Verhältnisse des Vorkommens vernachlässigt werden.

c. Das dritte und in den meisten Fällen entscheidendste Merkmal einer Paramorphose ist die dimorphe Beschaffenheit ihrer Substanz: das *Zugleich-Auftreten der beiden Formen* dieser Substanz an und in dem betreffenden Krystall. Die eine dieser Formen bietet sich in den Contouren des Krystalls der unmittelbaren Beobachtung dar; die Erkennung der anderen ist meist weniger leicht. Bei homoaxen Paramorphosen ergiebt sie sich aus den Spaltungs-Verhältnissen, bei heteroaxen Paramorphosen, wenn ihre Masse eine mikro-krystallinische Beschaffenheit besitzt, giebt das specifische Gewicht — welches bekanntlich für jeden der beiden morphologischen Zustände eines dimorphen Körpers ein anderes ist — ein gutes Erkennungsmittel ab.

Noch ist bei diesem Merkmal eines eigenthümlichen Umstandes zu gedenken. Zur Erläuterung desselben wählen wir wieder den Schwefel als Beispiel. Gesetzt, es kämen monoklinoëdrische Schwefelkrystalle — aus ehemals geschmolzenem Schwefel entstanden — in der Natur vor, so ist mit Sicherheit anzunehmen, dass jetzt kein einziger dieser Krystalle sich noch in seinem *ursprünglichen* krystallinischen Zustande befinden, sondern: dass jeder derselben in dem Zustande der *Paramorphose* angetroffen werden würde. Folglich haben wir im Mineralreiche unsere Aufmerksamkeit auch auf solche Paramorphosen zu richten, welche in derjenigen Form, die sich in ihrer *Contour* ausprägt, gegenwärtig niemals als normal ausgebildete Krystalle vorkommen. Für diesen Fall modificirt sich unser drittes Merkmal c zu einem Merkmale c′, welches darin besteht: *dass für gewisse Paramorphosen eine* — sich in ihren Contouren aussprechende — *Krystallform charakteristisch angesehen werden*

muss, welche man bisher noch an keinem normal ausgebildeten Minerale angetroffen hat. Derartige Paramorphosen giebt es nun wirklich. Haidinger[1]) hat vorgeschlagen, jene in ihrem ursprünglichen homogen-krystallinischen Zustande für uns gewissermaassen ausgestorbenen und nur nach ihren Umrissen vorhandenen Mineralspecies durch Vorsetzung des Wortes „Paläo" zu bezeichnen. In der folgenden kurzgefassten Beschreibung einiger Mineral-Paramorphosen werden wir uns dieser sehr passenden Bezeichnung bedienen.

Natrolith nach Paläo-Natrolith [2]).

Diese Paramorphose findet sich im Norwegischen Zirkonsyenit. Um das Auftreten derselben richtig aufzufassen, wird es zweckdienlich seyn, zuvor erst die genannte Gebirgsart näher zu betrachten. Der Norwegische Zirkonsyenit ist ein von L. v. Buch, Hausmann und vielen anderen Forschern als plutonisch eruptiv erkanntes, älteres krystallinisches Gestein, welches sich vor manchen ähnlichen Gebilden durch seinen Reichthum an Basen, namentlich an Natron und Kali, auszeichnet. Nicht allein, dass man in dem ganzen, sehr ausgedehnten Gebiete des Zirkonsyenits keine Spur ausgeschiedenen Quarzes antrifft, und dass dieser Kieselerdemangel einen sehr beträchtlichen Thonerde-Gehalt der im Zirkonsyenite vorkommenden Hornblende [3]) zur Folge hatte, sondern auch mehrere alkalireiche, durch eine gewisse basische Natur charakterisirte Mineralspecies treten in diesem Syenite auf. Unter letzteren giebt es einige wasserhaltige Mineralien, und unter diesen macht sich vorzugsweise der Natrolith geltend. Das Auftreten des Natrolith — $NaO \cdot SiO_3 + Al_2O_3 \cdot SiO_3 + 2\,\dot{H}O$ — im Zirkonsyenit, erscheint also bedingt durch die eigenthümliche chemische Beschaffenheit dieses Gesteins. Wir sind gewohnt, den Natrolith (Natron-Mesotyp) in basaltischen Gesteinen zu finden; hier aber überrascht uns sein Anblick in einer älteren plutonischen Gebirgsart. Und er spielt darin nicht etwa bloss die Rolle eines seltenen accessorischen Gemengtheils, sondern er findet sich in einigen Abtheilungen des Zirkonsyenits in solcher Häufigkeit, dass sich uns ein wahrer Natrolith-Syenit darstellt. Die ganze Art dieses Vorkommens, bis ins kleinste Detail der Erscheinungen, lässt uns auf das Entschiedenste erkennen: dass der Natrolith hier nicht, wie in den basaltischen Gesteinen, einen eingewanderten, sondern einen aboriginen Gemengtheil ausmacht [4]). Es steht fest, dass der Natrolith sich unmittelbar aus der ehemals plutonisch-geschmolzenen Masse des Zirkonsyenits in eben der Weise ausgeschieden hat, wie Hornblende, Feldspath, Eläolith, Glimmer, Wöhlerit u. s. w. Durch diese, von genetischen Verhältnissen bedingte, wesentliche Verschiedenheit, welche zwischen dem Natrolith-Vorkommen in den basaltischen Gesteinen und dem im Zirkonsyenite stattfindet, lässt sich

[1]) Sitzungsberichte d. mathem.-naturw. Classe der Kaiserl. Akademie der Wissenschaften Bd. 11, S. 397.

[2]) Annal. der Physik, Bd. 89, S. 26.

[3]) Diese Hornblende ist so kieselerdearm, dass bis zu 16 Proc. Thonerde (3 Atome Al_2O_3 polymer-isomorph mit 2 Atomen SiO_3) darin vorkommen.

[4]) Annal. der Physik, l. c. S. 26 — 29. Derselben Ueberzeugung sind Haidinger, Hausmann, Naumann u. A.

der sehr verschiedene Habitus erklären, welchen der Natrolith unter solchen Umständen angenommen hat.

In den Drusenräumen und Spalten vulcanischer Gesteine bildet der Natrolith aufgewachsene, mehr oder weniger freistehende Krystalle von rhombischer Gestalt; und Jederman erkennt in denselben eine Bildung auf nassem Wege. Der Natrolith der Basalte ist aus einer wässerigen Auflösung krystallisirt. In der grosskörnig-krystallinischen Masse des Zirkonsyenits sehen wir dies Mineral dagegen als einen eingewachsenen Gemengtheil einer auf plutonischem Wege entstandenen Gebirgsart. Der Natrolith des Zirkonsyenits hat sich aus einer geschmolzenen Masse abgeschieden. Sein Habitus ist dadurch ein für uns um so fremdartiger geworden, dass wir lange Zeit diesen alten Bekannten hinter seiner Maske nicht erkannt haben. Werner betrachtete ihn als ein eigenthümliches Mineral, welches er Spreustein (Schumacher's Bergmannit) benannte; andere Mineralogen glaubten darin einen Skapolith zu erkennen. Jetzt wissen wir, dass der Spreustein — ein Name, der in gewisser Hinsicht beibehalten zu werden verdient — genau die chemische Zusammensetzung und das specifische Gewicht eines normalen Natrolith besitzt [1]). Der Spreustein bildet ein, theils körnig-, theils strahlig-krystallinisches Aggregat von Natrolith-Individuen, dessen Structur man zum Theil mit der des Marmors vergleichen könnte, wenn nicht dieser Natrolithmasse, durch ihre fast überall hervortretende blätterige oder strahlige Beschaffenheit, ein davon verschiedenes Aussehen ertheilt würde; ein Aussehen, welches gewissermaassen an zusammengehäufte „Spreu" erinnert. Allein in dieser eigenthümlichen Art sehen wir den Spreustein nicht bloss in äusserlich gestaltlosen Partien dem Zirkonsyenit beigemengt, sondern er bildet als solcher auch zahlreiche eingewachsene Krystalle. Die Spreustein-Krystalle, von deren äusseren Gestalt wir sogleich reden werden, stellen sich in ihrer Masse als ein krystallinisches Aggregat gewöhnlichen Natroliths dar. Was könnte wohl wahrscheinlicher seyn, als dass wir es hier mit einer Paramorphose zu thun haben, mit einer heteroaxen Paramorphose von Natrolith nach Paläo-Natrolith? In der That wird dies durch jene äussere Gestalt vollkommen bestätigt.

Die Krystallform des Paläo-Natrolith, welche wir in den Contouren der Spreustein-Krystalle wahrnehmen, zeigt sich uns als eine monoklinoëdrische, und zwar von folgender näherer Beschaffenheit ihrer Elemente:

$$\infty P = 126^0$$
$$\infty P : (\infty P \infty) = 117^0$$
$$\alpha = 50^0.$$

Unter α wird der Neigungswinkel der Klinodiagonale zur Hauptaxe (Complement vom Winkel zwischen $0P$ und der stumpfen Kante von ∞P) verstanden. Hierzu kommt noch eine vordere Hemi-Pyramide von annähernd 136^0. Diese Abmessungen [2]) stellen eine eigenthüm-

---

[1]) Annal. der Physik, Bd. 65, S. 276. Dasselbe Resultat erhielt neuerlich C. G. Gmelin, l. c. Bd. 81, S. 311.

[2]) Ebendas. Bd. 89, S. 32, und Bd. 91, S. 385.

liche, keinem anderen bekannten Minerale zukommende Krystallform heraus. Es ist diejenige Form, welche der Natrolith *in statu nascenti*, d. h. der Paläo-Natrolith, annahm: als er sich aus einer plutonisch-geschmolzenen Masse ausschied. Zu jener Zeit bildete er normale Krystalle, deren innere Structur dieser Form vollkommen entsprach. Als aber die hohe Temperatur und der Druck — welcher das in der geschmolzenen Masse des Zirkonsyenits vorhandene Wasser am Entweichen verhinderte — allmälig abnahmen, vermochte der Paläo-Natrolith nicht mehr seine innere Molecular-Anordnung zu bewahren. Gleichwie die monoklinoëdrischen Schwefelkrystalle zu einer Paramorphose von rhombischem Schwefel wurden, veränderte sich jeder monoklinoëdrische (Paläo-) Natrolithkrystall zu einer Paramorphose von rhombischem Natrolith. Der ursprünglich Paläo-Natrolith ist in der That eine für uns verloren gegangene Species. Gleichwie bei so vielen Species der Paläontologie, blieb nur sein Umriss, nicht aber sein innerer Bau erhalten.

Die Paramorphose des aus dem geschmolzenen Zustande erstarrten Schwefels konnten wir im Momente der Entstehung beobachten und in ihrer Entwickelung verfolgen; die Paramorphose des Paläo-Natrolith — welche eine so merkwürdige Analogie mit der des Schwefels durchblicken lässt — liegt als ein *fait accompli* der Urzeit vor uns. Versuchen wir, wie weit wir im Stande sind, die Ursachen desselben zu ergründen. Jedenfalls musste es der, durch abnehmende Temperatur und abnehmenden Druck veranlasste, verschiedene Molecular-Abstand seyn, welcher den Molecular-Kräften Gelegenheit gab, zu zwei verschiedenen Zeiten die Molecüle in zwei verschiedene Anordnungen zu bringen. Die bedingenden Ursachen der Veränderung des Molecular-Abstandes lagen beim Paläo-Natrolith wahrscheinlich nicht, wie beim Schwefel, einzig und allein in der Temperatur, sondern auch im Drucke. Es lässt sich denken, dass die durch den Druck nur zwangsweise in dem geschmolzenen Zirkonsyenit zurückgehaltenen Wasseratome, selbst nach eingetretener Erstarrung des Paläo-Natrolith noch lange ein Bestreben zum Entweichen aus ihrer Verbindung behalten mussten. Wäre während dieser Periode der Druck durch irgend einen Umstand aufgehoben worden, so würde alles Wasser aus dem Paläo-Natrolith in Folge der höheren Temperatur ausgetrieben und anstatt $NaO . SiO_3 + Al_2O_3 . SiO_3 + 2 HO$ nur eine Verbindung $NaO . SiO_3 + Al_2O_3 . SiO_3$, d. h. ein Labrador zurückgeblieben seyn. Allein der Druck, wie die Thatsachen lehren, bewachte gewissermaassen das Wasser; wenn er sich auch allmälig verminderte, so war er doch stets der Gegenwirkung der Temperatur gewachsen. Als letztere bis auf 100^0 gesunken war, brauchte er nicht mehr als unser gegenwärtiger Atmosphärendruck zu betragen, um hinreichend zu seyn, das chemisch gebundene Wasser im Natrolith zurückzuhalten. Denn bis zu dieser Temperatur können wir den Natrolith erhitzen, ohne dass Wasser aus demselben entweicht. Allein weder von den thermometrischen noch barometrischen Verhältnissen der Urzeit stehen uns Aufzeichnungen zu Gebote. Welche Arten geometrischer oder arithmetischer Reihen es waren, nach denen sich Druck und Temperatur bis auf ihr gegenwärtiges Verhältniss veränderten, dürfte vor der Hand nicht zu ergründen seyn. Nur so viel sehen wir: dass der Einfluss dieser beiden mächtigen Agentien sich in ganz besonderer Art bei sol-

chen der betreffenden Körper äussern musste, welche flüchtige Bestandtheile enthielten, also namentlich bei den wasserhaltigen Mineralien des Urgebirges. Als dieselben, gleich dem Paläo-Natrolith, sich in Gestalt normaler Krystallgebilde aus einer geschmolzenen, jedenfalls noch plastischen Gebirgsmasse abschieden, befanden sich alle ihre Molecüle unter der zwiefachen, aber entgegengesetzten Wirkung des starken Druckes und der hohen Temperatur. Die ursprüngliche Gruppirungsart der Molecüle in einem solchen Paläo-Krystalle war also eine durch die Molecularkräfte und den damals stattfindenden Grad des Druckes und der Temperatur bedingte. Dass aber die Erhaltung dieses Gleichgewichtszustandes, während der Abkühlung und der Druckabnahme, fortdauernd zu Veränderungen der Molecular-Abstände führen musste, ist nicht zu bezweifeln, und zwar im Allgemeinen zu verhältnissmässig um so grösseren Veränderungen: je grösser die chemisch gebundene Menge des Wassers war. Setzen wir hierbei, der leichteren Betrachtung wegen, die Temperatur einstweilen ganz bei Seite, so erscheint es natürlich, dass die Wasser-Molecüle, indem sie unter permanentem starken Druck eine chemische Verbindung mit fixen Substanzen eingehen, unter verhältnissmässig kleinerem Volum (mit geringerem Molecular-Abstande) darin auftreten werden, als wenn sie dies unter geringerem Drucke thun. Wegen der sehr geringen Zusammendrückbarkeit des Wassers und der festen Körper wird dieser Unterschied nur ein unbedeutender seyn; weit erheblicher aber tritt derselbe hervor, wenn wir uns hierbei eine Temperatur mitwirkend denken, welche das Wasser, trotz des starken Druckes, in Dampfgestalt versetzt. Wir erhalten dann, bei zwei verschiedenen Graden des Druckes, Wasserdampf von gleicher Temperatur, aber von verschiedenen Graden der Spannung, d. h. Wasserdampf mit entsprechend verschiedenen Molecular-Abständen. In einem wasserhaltigen Minerale, welches unter diesen Verhältnissen bei dem stärkeren Drucke entsteht, werden die Wasser-Molecüle, vermöge ihres beträchtlich geringeren Molecular-Abstandes, mit den Molecülen der betreffenden fixen Substanzen eine andere Gruppirungsart anzunehmen im Stande seyn, als in einem solchen Minerale, welches sich — alle übrigen Umstände gleich gesetzt — bei dem (hinreichend) geringeren Drucke bildet. Kurz, wir begreifen, so weit es sich auf elementarem Wege erreichen lässt, dass ein bei höherer Temperatur und starkem Drucke entstandenes wasserhaltiges Mineral vorzugsweise leicht geneigt seyn wird, bei abnehmendem Drucke oder abnehmender Temperatur seine Molecular-Anordnung zu verändern. Hierin dürfte die Hauptursache zu suchen seyn, welche der Umwandlung sämmtlicher Paläo-Natrolithkrystalle zu Paramorphosen zu Grunde liegt. Ist unser Schluss ein richtiger, so muss er, da er ein allgemeiner ist, auch noch auf viele andere Mineralien seine Anwendung finden. So verhält es sich in der That; denn fast alle im Urgebirge auftretenden aboriginen Mineralien von wesentlichem und beträchtlichem Wassergehalte sind Paramorphosen. Ehe wir diesen Satz, den wir natürlich nur auf die uns bis jetzt näher bekannten Mineralien der betreffenden Art beziehen können, durch sprechende Beispiele begründen, wollen wir uns erst zur Betrachtung einiger anderer, meist oder doch wesentlich nicht wasserhaltiger Paramorphosen wenden.

Amphibol nach Paläo-Amphibol [1]).

(Amphibol nach Augit.)

Die eigenthümlichen verwandtschaftlichen Beziehungen, welche zwischen der chemischen und morphologischen Constitution des Augit- und Amphibol-Geschlechtes stattfinden, scheinen sich, zu Folge der bis jetzt hierüber gesammelten Erfahrungen, dahin zu ordnen, dass die chemischen Verbindungen von dem mineralogischen Formel-Schema:

$$m(RO)[SiO_3] + n(RO)_3 [SiO_3]_2$$

($RO = CaO$, MgO, FeO, NaO, $\overline{H}O$ und zuweilen auch ($\overline{H}O$); $[SiO_3] = SiO_3$, $[Al_2O_3]$, vielleicht mitunter auch $[Fe_2O_3]$)

1) homöomorph und 2) wenigstens zum Theil, auch dimorph sind, indem sie sowohl die Form des Amphibol als die des Augit anzunehmen vermögen.

Für die gedachte Homöomorphie spricht die Thatsache, dass Verbindungen, wie z. B.:

$$RO.SiO_3 + 3RO.2SiO_3 \quad (m = 1,\ n = 1, \text{ in Bezug auf obiges Formel-Schema})$$

$$3(RO.SiO_3) + 2(3RO.2SiO_3) \quad (m = 3,\ n = 2)$$

$$3RO.2SiO_3 \quad (m = 0,\ n = 1)$$

sämmtlich in gleicher oder doch sehr ähnlicher Krystallgestalt, und zwar in der gewöhnlichen Amphibolform, angetroffen worden sind. Was das Vermögen der Verbindung $3RO.2SiO_3$ — oder allgemeiner $3(RO).2[SiO_3]$ — betrifft, in dieser Form auftreten zu können, so hat neuerlich Sartorius v. Waltershausen [2]) unsere darauf bezüglichen Erfahrungen [3]) durch einige sehr instructive Beispiele vermehrt. Er analysirte nämlich drei krystallisirte Amphibole (diese Benennung auf den morphologischen Charakter bezogen) von der Fiumara bei Mascali und aus dem Val del Bove, und fand ihre Zusammensetzung wie folgt:

	1.		2.	3.	
Kieselerde .	43,84 —	44,06	39,75	40,91 —	41,09
Thonerde .	9,27 —	9,32	15,29	13,68 —	13,74
Eisenoxydul .	21,80 —	21,91	14,40	17,48 —	17,56
Manganoxydul	— —	—	1,06	Spur —	Spur
Kalkerde . .	12,05 —	12,11	12,99	13,44 —	13,50
Magnesia .	11,70 —	11,76	13,01	13,19 —	13,25
Wasser . .	0,84 —	0,84	1,02	0,86 —	0,86
	99,50	100,00	97,52	99,56	100,00.

Als entsprechende Sauerstoff-Verhältnisse — wenn man 3 Atome Thonerde polymer-isomorph mit 2 Atomen Kieselerde, und 3 Atome Wasser polymer-isomorph mit 1 Atom Magnesia setzt — ergeben sich:

[1]) Annal. der Physik, Bd. 89, S. 12.
[2]) Ueber die vulcanischen Gesteine von Sicilien und Island, S. 112.
[3]) Annal. der Physik, Bd. 89, S. 12 — 14; Bd. 91, S. 383 — 385.

		$[SiO_3]$: (RO)
1.	Gefunden	26,22 : 13,15
	Berechnet	26,22 : 13,11
2.	Gefunden	25,80 : 12,84
	Berechnet	25,80 : 12,90
3.	Gefunden	26,03 : 13,28
	Berechnet	26,03 : 13,02

Diese, in morphologischer Beziehung als Amphibol auftretenden Krystalle dreier Fundstätten haben folglich alle eine der Augit-Formel:

$$3(RO).2[SiO_3]$$

entsprechende chemische Zusammensetzung.

Die Dimorphie der homöomorphen Amphibol-Augit-Reihe anlangend, können wir uns einstweilen auf die Thatsachen berufen, dass 1) die Verbindung $3(RO).2[SiO_3]$, wie wir eben erfuhren, sowohl augitisch als amphibolitisch krystallisirt, und dass 2) dasselbe von der Verbindung $RO.SiO_3 + 3RO.2SiO_3$ erwiesen ist, und zwar zunächst durch die von Berthier, Mitscherlich und G. Rose erforschte Thatsache, dass künstlich geschmolzene Hornblende in Augitform erstarrt.

Das Auftreten der chemisch-normalen Amphibolsubstanz $RO.SiO_3$ $3RO.2SiO_3$ in Augitform wurde zuerst von G. Rose am Uralit nachgewiesen. Er zeigte: dass der Uralit, seiner chemischen Zusammensetzung und inneren Structur nach, eine Hornblende sey, welche äusserlich die Contouren der Augitform an sich trägt. Indem wir, nach unseren gewonnenen Einsichten, den Uralith als eine Paramorphose beanspruchen, entführen wir ihn aus dem Kreise der Pseudomorphosen, in welchem derselbe weder durch sein Vorkommen, noch durch seine Beschaffenheit zu einem Platze berechtigt erscheint.

Der Uralit ist eine homoaxe Paramorphose von Amphibol nach Paläo-Amphibol. Homoax, weil die Hauptaxen der integrirenden Amphibol-Individuen parallel der Hauptaxe der einhüllenden Augitform liegen. Doch ist auch ein Beispiel bekannt, in welchem, dem Anscheine nach, Amphibol als heteroaxe Paramorphose nach Paläo-Amphibol auftritt[1]). Die Benennung Paläo-Amphibol gehört, nach unserer früheren Definition, einem Minerale an, welches, bei der chemischen Constitution der Hornblende, sowohl innerlich als äusserlich die Form des Augit besitzt. Allein ein derartiges Mineral gehört nicht zu den ausgestorbenen Species; es kommt wirklich noch vor, und wie es scheint an mehreren Orten. Schon vor längerer Zeit hat Rammelsberg[2]) darauf aufmerksam gemacht, dass gewisse, ihrer äusseren und inneren Form nach entschiedene Augite — z. B. der krystallisirte

---

[1]) Annal. der Physik, Bd. 89, S. 14. — Auch in Nord-Amerika scheinen hierher gehörige Gebilde vorzukommen. Wenigstens dürften die folgenden Worte Ebenezer Emmons (Geology of New-York, Part. II, p. 24) darauf deuten: „It is not unfrequent to find crystals of pyroxene enclosing a multitude of smaller crystals of hornblende.“ Ueber die chemische Zusammensetzung dieser Krystalle, welche zu einer richtigen Beurtheilung dieses Verhältnisses nicht entbehrt werden kann, ist leider nichts bekannt.

[2]) Handwörterb. d. chem. Th. der Mineralogie, Suppl. 1, S. 17.

schwarze (thonerdefreie) vom Taberg, nach H. Rose's Analyse [1]) — die chemische Zusammensetzung einer gewöhnlichen Hornblende haben. In der That ist dies bei dem genannten Beispiele in unverkennbarer Weise der Fall, denn die Analyse H. Rose's führt zu der Sauerstoff-Proportion;

	SiO_3		RO	
Gefunden	27,70	:	12,22	
Berechnet	27,70	:	12,31	(= 9 : 4).

Diese Thatsache lässt die Benennung „Paläo-Amphibol" nicht mehr als eine vollkommen berechtigte erscheinen. Der Uralit würde daher wohl richtiger als Paramorphose von Amphibol nach Augit zu bezeichnen seyn [2]).

Was hat aber gewisse Amphibole veranlasst, 1) ursprünglich die äussere und innere Form des Augit anzunehmen? und 2) später, unter Beibehaltung der äusseren Form, ihre Structur in die des Amphibols umzuwandeln?

Nach den bereits oben berührten Erfahrungen von Berthier, Mitscherlich und G. Rose nimmt künstlich geschmolzene Hornblende bei schnellem Erkalten die Augitform an. Um die erste jener beiden Fragen zu beantworten, brauchen wir also nur eine beschleunigte Abkühlung der geschmolzenen Substanz jener Amphibole zu postuliren. Würden aber solche Krystalle der augitförmigen Amphibolsubstanz später wieder einer Erhitzung bis zu einem gewissen Grade (fast zur Schmelzung) ausgesetzt, so ist es möglich, dass sie bei langsamem Erkalten die innere Structur der Hornblende annehmen würden.

Giebt es auch Paramorphosen von Augit nach Amphibol? Obgleich durch die Beobachtungen bis jetzt kein derartiges Gebilde nachgewiesen ist, dürfen wir hoffen, dass ein solches einmal gefunden werde. Die von Sartorius v. Waltershausen analysirten Krystalle von der Fiumara und aus dem Vol del Bove am Aetna — welche morphologisch Amphibol, chemisch aber Augit sind — würden durch eine fast den Schmelzpunkt erreichende Erhitzung und schnelle Abkühlung wahrscheinlich Augitstructur erhalten. Da übrigens solche Krystalle gewöhnlich in anderen, nicht selten schwerer schmelzbaren Mineralien eingewachsen vorkommen, so könnte man sowohl bei diesem als dem vorigen Beispiele eine selbst über den Schmelzpunkt hinausgehende Erhitzung annehmen. Die umgebende, hierbei nicht flüssig gewordene Matrix würde dann gleichwohl die ursprüngliche äussere Form der Krystalle conserviren.

Albit nach Paläo-Albit [3]).

Eingewachsen in einem syenitischen Gesteine bei Krageröe in Norwegen kommen zahlreiche zum Theil sehr grosse (einige Zoll bis

---

[1]) Ebendas. Zwei andere hier von Rammelsberg angeführte Beispiele scheinen auf einem Irrthume zu beruhen.

[2]) Eine Paramorphose besonderer Art scheint der Krokydolith — $(RO).SiO_3 + 3(RO).2SiO_3$; worin $(RO) = FeO, NaO, (\dot{H}O), MgO$ — darzustellen. Soweit seine morphologische Beschaffenheit schliessen lässt, ist er eine Paramorphose der Amphibolsubstanz mit äusserer Amphibol- und innerer Augitform. Hiernach bildete er das Gegenstück zum Uralit. (Annal. der Physik, Bd. 91, S. 382.)

[3]) Annal. der Physik, Bd. 89, S. 15.

½ Fuss lange) und vollkommen ausgebildete Krystalle von der gewöhnlichen Skapolithform ∞ P . ∞ P ∞ . P . 0P vor, welche durch und durch aus einer körnig-krystallinischen (marmorartigen) Masse bestehen, die genau die chemische Zusammensetzung eines normalen Albits besitzt. Sowohl diese Thatsachen, als auch die gesammten Verhältnisse des Vorkommens der gedachten Krystalle sprechen dafür, dass wir es hier mit keiner Pseudomorphose, sondern nur mit einer Paramorphose zu thun haben. Hat dies seine Richtigkeit, so muss die chemische Substanz des Albit dimorph seyn, nämlich sowohl in ihrer gewöhnlichen plagioklastischen Feldspathform als auch in der tetragonalen Form der Skapolithe krystallisiren können. Wie es sich hiermit verhält, werden wir aus dem Folgenden ersehen.

Die Feldspath-Familie besteht aus einer Anzahl polymer-homöomorpher Species, welche sich, soweit die hierüber vorhandenen Beobachtungen reichen, in zwei Hauptgruppen sondern lassen[1]). Die eine dieser Gruppen hat eine chemische Zusammensetzung, welche dem Atomverhältniss

$$RO : R_2O_3 : SiO_3 = 3 : 3 : x$$
$$x = 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 \ldots.)$$

entspricht, während die andere derselben nach dem Atomverhältniss

$$RO : R_2O_3 : SiO_3 = 3 : 2 : x$$
$$(x = 3, 4, 5, 6, 8 \ldots.)$$

gebildet ist. Ausserdem scheint noch eine dritte Gruppe $RO : R_2O_3 : SiO_3 = 3 : 4 : x$ vorzukommen. In ganz ähnlicher Weise umfasst auch die Skapolith-Familie eine Reihe polymer-homöomorpher (zum Theil vielleicht polymer-isomorpher) Species. Die chemischen Analysen ergeben nun, dass viele jener Feldspathspecies dieselbe chemische Zusammensetzung haben, wie gewisse Skapolithe. Und zwar ist dies bei den folgenden der Fall.

Feldspäthe.	Skapolithe.	Gemeinschaftliche Formel.	Atom-Verhältniss $RO : R_2O_3 : SiO_3$
Anorthit v. Vesuv	Gemeiner Skapolith v. Ersby, nach Nordenskjöld[2])	$\left\{\begin{matrix} 3RO . SiO_3 + \\ 3(Al_2O_3 . SiO_3) \end{matrix}\right\}$	3 : 3 : 4
Thjorsauit; Vosgit; Bytownit; Barsowit; von verschiedenen Fundstätten	Wernerit (I.) v. Ersby, nach Hartwall und Hedberg; Wernerit v. Pargas (?), nach v. Rath	$\left\{\begin{matrix} 3RO . 2SiO_3 + \\ 3(Al_2O_3 . SiO_3) \end{matrix}\right\}$	3 : 3 : 5

[1]) Dieses Handwörterbuch, Artikel Oligoklas. Auch als besonderer Abdruck: „Einige Bemerkungen über Oligoklas und die Feldspath-Familie im Allgemeinen“ erschienen.

[2]) In Schweigg. Journ. Bd. 31, S. 417, giebt Nordenksjöld folgende Beschreibung dieses Skapoliths. Vollkommen deutlich ausgebildete, auf den Spaltungsflächen glasglänzende, bis zu 2 Zoll lange und 1 Zoll dicke Krystalle, theils von der häufigsten Skapolithform ∞ P . ∞ P ∞ . P, theils mit seltneren Combinationsflächen.

Feldspäthe.	Skapolithe.	Gemeinschaftliche Formel.	Atomverhältniss $RO : R_2O_3 : SiO_3$
Labrador vieler Fundstätten	Wernerit (II.) v. Ersby, nach Hartwall und Hedberg; Skapolith v. Gulsjö. Eckebergit v. Hessekulla, Nuttalit v. Diava, nach Herrmann; wasserfreier Skolezit v. Pargas, nach Nordenskjöld[1]) . .	$\left\{\begin{matrix} RO . SiO_3 + \\ Al_2O_3 . SiO_3 \end{matrix}\right\}$	3 : 3 : 6
Oligoklas	Skapolith v. Sjösa, nach Berzelius[2]) und nach Wolff; Skapolith v. Arendal nach Dems.	$\left\{\begin{matrix} RO . SiO_3 + \\ Al_2O_3 . 2SiO_3 \end{matrix}\right\}$	3 : 3 : 9
Cyklopit, nach Sartorius v. Waltershausen[3]); Lepolith und Linseit[4])	Mejonit v. M. Somma, n. Stromeyer, Wolff und v. Rath; wasserhaltiger Skapolith v. Pargas, nach Nordenskjöld	$\left\{\begin{matrix} 3RO . SiO_3 + \\ 2(Al_2O_3 . SiO_3) \end{matrix}\right\}$	3 : 2 : 3
Porzellanspath[5])	Krystallisirter Skapolith (Eckebergit) v. Pargas, nach Hartwall; Skapolith von Malsjö, Arendal u. s. w. nach v. Rath	$\left\{\begin{matrix} 3RO . 2SiO_3 + \\ 2(Al_2O_3 . SiO_3) \end{matrix}\right\}$	3 : 2 : 4

Mit Augit, Glimmer und Flussspath Nester in Marmor bildend, welche, perlschnurähnlich verbunden, der Lagerung des Kalkes (Marmors) parallel laufen. (Dieses Vorkommen erinnert auf das Lebhafteste an das gewisser norwegischen Mineralien. Man sehe hierüber in der Zeitschrift der deutschen geolog. Gesellschaft Bd. 4, S. 31.) — Der von Walmstedt analysirte sogenannte Skapolith von Tunaberg, welcher die chemische Zusammensetzung eines Anorthits besitzt, ist nach G. Rose (Mineralsystem, S. 83) auch morphologisch ein Anorthit.

[1]) Der wasserfreie Skolezit von Pargas findet sich, nach Nordenskjöld, in krystallinischen Massen mit nur einem deutlichen Blätterdurchgang. Seine mineralogische Stellung dürfte daher noch eine unsichere seyn.

[2]) Dieser Skapolith bildet Krystalle von der gewöhnlichen Form. Sie sind undurchsichtig, auf dem Bruche dicht, ohne recht deutliche Blättedrurchgänge und von einem specif. Gewicht = 2,643. (Hisinger's Vers. e. mineral. Geogr. v. Schweden, übers. von Blöde, S. 199.)

[3]) Der Cyklopit erscheint in kleinen, weissen, durchscheinenden, rautenförmigen Täfelchen krystallisirt, die dem triklinoëdrischen Systeme angehören. Diese Krystalle lassen eine Reihe von Flächen erkennen, welche mit denen des Anorthit und Labrador die grösste Aehnlichkeit haben. (Sartor. v. Waltersh. über d. vulcan. Gest. Sicil. u. Islands, S. 292.)

[4]) Der Linseit (mit 7 Proc. HO) ist — $3(RO) . SiO_3 + 2(R_2O_3 . SiO_3)$ Dieses Handwörterbuch, Artikel Oligoklas. In dem erwähnten besonderen Abdrucke dieses Artikels S. 14.

[5]) Breithaupt (Vollständiges Handb. der Mineralogie, Bd. 3, S. 523) rechnet

Feldspäthe.	Skapolithe.	Gemeinschaftliche Formel.	Atom-Verhältniss $RO : R_2O_3 : SiO_3$
Couzeranit	Wernerit v. Gouverneur n. v. Rath	$\left\{\begin{matrix}3(RO.SiO_3)+\\2(Al_2O_3.SiO_3)\end{matrix}\right\}$	3 : 2 : 5
Labrador v. Vesuv und v. Corsica, nach Laurent und Holms, und nach Delesse	Wernerit v. Petteby, nach Hartwall und Hedberg	$\left\{\begin{matrix}3RO.2SiO_3+\\4(R_2O_3 \cdot SiO_3)\end{matrix}\right\}$	3 : 4 : 6

Um die Identität der chemischen Substanz vieler Feldspäthe und Skapolithe vor Augen zu legen, bedarf es nur einer Nebeneinanderstellung ihrer Analysen. Man überzeugt sich alsdann leicht, dass die Abweichungen in der procentalen Zusammensetzung in der That nicht grösser sind, als sie bei zwei Analysen ein und desselben Minerals zu seyn pflegen (siehe die Tabellen auf Seite 78 u. 79).

Wenn auch einige dieser analytischen Resultate noch als schwankend erscheinen können und erst durch erneuerte Untersuchungen festzustellen sind, so berechtigt uns doch jedenfalls der gesammte Thatbestand zu dem Ausspruche: dass es Feldspäthe und Skapolithe von gleicher Zusammensetzung giebt. Indem wir dies als feststehend annehmen dürfen, würde es weit unnatürlicher seyn, jene eigenthümlichen Albit-Skapolith-Krystalle von Krageröe für eine Pseudomorphose zu erklären, als sie für eine Paramorphose zu halten. Wenn man dieselben als Pseudomorphose in Anspruch nehmen wollte, verschlösse man seine Augen 1) gegen die Art des Vorkommens und der ganzen Beschaffenheit dieser Krystalle, 2) gegen die eben gedachte Dimorphie der Feldspath-Skapolith-Substanz, 3) gegen die grosse Unwahrscheinlichkeit, welche chemischerseits darin liegt, dass ein Kalk-Natron-Thonerde-Silicat (Skapolith) sich in ein Natron-Thonerde-Silicat von der Art des Albit umgewandelt haben sollte [1]). Gewiss haben wir daher den Weg der grössten wissenschaftlichen Wahrscheinlichkeit eingeschlagen, wenn wir jene Krystallgebilde zu den Paramorphosen zählen, und zwar sie als eine heteroaxe Paramorphose von Albit nach Paläo-Albit betrachten.

Die Bezeichnung „Paläo-Albit“ wird dadurch gerechtfertigt, dass man die Albitsubstanz bisher noch niemals mit innerer Skapolithstructur angetroffen hat. Was kann aber die Albitsubstanz ehemals dazu bewogen haben, in der Skapolithform, d. h. als Paläo-Albit zu krystallisiren? Wenn auch solche Fragen meist ausserhalb des Gebietes der Thatsachen liegen, und daher kaum der näheren Erforschung zugänglich sind, so ist es gleichwohl von Interesse, sich damit zu beschäftigen.

---

den Porzellanspath wegen seiner morphologischen Verhältnisse zu den Feldspäthen (Felsiten).

[1]) v. Rath, in Annal. der Physik, Bd. 90, S. 297 u. ff.

Feldspäthe und Skapolithe.	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	NaO	KO	HO	Summa.
Anorthit v. Vesuv, n. Abich	44,12	35,12	0,70	19,02	0,56	0,27	0,25	—	100,04
Skapolith v. Ersby n. Nordenskjöld	43,83	35,43	—	18,96	—	—	—	1,03	99,25
Thjorsauit v. Selfjal, n. Forchhammer	47,63	32,52	2,01	17,05	1,30	1,09	0,29	—	101,89
n. Genth	48,75	30,59	1,50	17,22	0,97	1,13	0,62	—	100,78
Vosgit n. Delesse	49,32	30,07	0,70	4,25	1,96	4,85	4,45	3,15	99,35 [1]
Bytownit v. Bytown, n. Thomson	47,40	29,60	3,40	9,32	0,40	7,60	—	1,96	99,68
Wernerit (I.) v. Ersby, n. Hartwall und Hedberg	48,77	31,05	—	15,94	—	3,25	—	0,61	99,62
Labrador v. Russgaarden, n. Svanberg	52,15	26,82	1,29	9,15	1,02	4,64	1,79	1,75	98,61
Derselbe v. d. Faröer, n. Forchhammer	52,52	30,03	1,72	12,58	0,19	4,51	—	—	101,55
Derselbe v. Campsie, n. Le Hunte	54,67	27,89	0,31	10,60	0,18	5,05	0,49	—	99,19
Wernerit (II.) v. Ersby, n. Hartwall u. Hedberg	52,11	27,60	0,55	13,53	—	3,86	—	0,73	98,38
Wasserf. Skolezit v. Pargas, n. Nordenskjöld	54,13	29,23	—	15,46	—	—	—	1,07	99,89
Oligoklas v. Sala, n. Svanberg	60,15	23,47	1,20	5,21	0,36	5,65	1,77	1,03	98,84
Havnefjordit v. Island, n. Forchhammer	61,22	23,32	2,40	8,82	0,36	2,56	Spur	—	98,68
Skapolith v. Arendal, n. Wolff	61,50	25,35	1,50	3,00	0,75	5,00		—	98,60 [2]
Derselbe v. Sjösa, n. Berzelius	61,50	25,75	1,50	3,00	0,75	?	?	5,00	99,00 [3]
n. Wolff	61,64	25,72	1,04	2,98	—	nicht bestimmt		1,86	

[1]) Inclus. 0,60 Manganoxydul.
[2]) Inclus. 1,50 Manganoxydul.
[3]) Inclus. 1,50 Manganoxydul.

Feldspäthe und Skapolithe.	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	NaO	KO	HO	Summa.
Cyklopit v. Aetna, n. Sart. v. Waltershausen	41,45	29,83	2,20	20,83	0,66	2,32	1,72	1,91	100,92
Mejonit v. M. Somma, n. v. Rath	42,55	30,89	0,41	21,41	0,83	1,25	0,93	0,19	98,46
Couzeranit, n. Dufrénoy	52,37	24,02	—	11,85	1,40	3,96	5,52	—	99,12
Wernerit v. Gouverneur, n. v. Rath	52,25	23,97	—	9,86	0,78	8,70	1,73	1,20	98,49
Porzellanspath n. v. Kobell	50,29	27,37	—	13,53	—	5,92	0,17	—	97,28
n. Fuchs	49,30	27,90	—	14,42	—	5,46	—	0,90	97,98
n. Schafhäutl	49,20	27,30	—	15,48	—	4,53	1,23	1,20	98,94
Skapolith (Ekebergit) von Pargas n. Hartwall .	49,42	25,41	1,40	15,59	0,68	6,05	—	1,45	100,00
Skapolith v. Malsjö, n. v. Rath	50,04	25,68	—	12,64	1,06	5,89	1,54	2,50	99,35
Labrador v. Vesuv, n. Laurent u. Holms . . .	47,9	34,0	2,4	9,5	0,2	5,1	0,9	—	100,00
Labrador v. Corsica [1]), n. Delesse	48,62	34,66	0,73	12,02	0,33	2,55	1,05	0,50	100,46
Wernerit v. Petteby [2]), n. Hartwall und Hedberg	51,34	32,27	1,91	9,33	—	5,12	—	1,00	100,97

[1]) und [2]) Rammelsberg entwirft für beide diese Mineralien die Formel $3\,RO\,.\,2SiO_3 + 4(R_2O_3\,.\,SiO_3)$ welche er aus den entsprechenden Sauerstoff-Proportionen $RO : R_2O_3 \cdot SiO_3 = 1 : 3{,}74 : 577$ und $1 : 3{,}84 : 6{,}46$ ableitet. (Dessen Handwörterb. Bd. I, S. 379 und Supplement IV, S. 227.). Eine Wiederholung der Analysen erscheint hier jedenfalls nothwendig.

Vielleicht dürften für unseren vorliegenden Fall folgende Umstände eine Berücksichtigung in solcher Hinsicht verdienen. Es scheint sich, nach näherer Untersuchung mannigfacher krystallinischer Silicatgesteine — namentlich der Granite und verwandter Gebilde — merkwürdigerweise immer mehr und mehr herauszustellen: dass der Albit in allen diesen Gebirgsarten ein Fremdling ist [1]). Noch in keinem dieser Gesteine scheint man einen Albitkrystall von erkennbarer Deutlichkeit eingewachsen gefunden zu haben. Wo man Albitkrystalle antrifft, sind sie aufgewachsen, und von einer Art des Vorkommens, welche ganz den Stempel einer Krystallisation aus liquider Solution an sich trägt. Dieses — wir wollen es gern zugestehen — einstweilen noch sehr unsichere Fundament von Thatsachen scheint wenigstens interimistisch die Hypothese tragen zu können: dass vielleicht der Albit, wenn er aus dem plutonisch-geschmolzenen Zustande krystallisirt, innere und äussere Skapolithform annimmt, bei der Abkühlung aber zu einer Paramorphose der in Rede stehenden Art wird. Solchenfalls müssten dann die genannten Gebirgsarten vollständig leer an eingewachsenen Albitkrystallen seyn, der in ihnen stellenweise angetroffene Albit aber theilweise in äusserlich gestaltlosen Massen, theils in Paramorphosen von Albit nach Paläo-Albit gefunden werden. Allein auch noch andere Wege der Erklärnng sind möglich.

Oligoklas-Albit nach Paläo-Oligoklas-Albit [2]).

Diese Paramorphose bildet ein vollkommenes Analogon der vorhergehenden. Auf ganz ähnliche Art wie der Albit zu Krageröe, kommt der Oligoklas-Albit [3]) zu Snarum vor, und findet sich hier in paramorphen Krystallen von derselben äusseren Skapolithform wie die des Paläo-Albit. Nur ist ihre Structur gewöhnlich weit grobkörniger; mitunter so grobkörnig, dass ein und derselbe Blätterdurchgang — dessen Richtung aber zur Skapolith-Contour in keiner gesetzmässigen Beziehung steht — quer durch die ganze Breite und Dicke des Krystalls läuft. Erst wenn man einen solchen Krystall der Länge nach zerschlägt, überzeugt man sich von der aggregatorischen Beschaffenheit seiner Masse. — Also auch die chemische Substanz des Oligoklas-Albit ($RO : R_2O_3 : SiO_3 = 3 : 3 : 11$) ist dimorph; und zwar sind ihre beiden Formen — wie bei anderen Felsiten — die gewöhnliche Feldspath- und Skapolith-Form. In letzterer tritt sie als Paramorphose auf.

Epidot nach Paläo-Epidot [4]).

Als eine Paramorphose dieser Art müssen wir Krystallgebilde bezeichnen, welche bei Arendal unter Verhältnissen angetroffen werden, die in dem eben citirten Aufsatze näher beschrieben sind. Die äussere Form dieser Krystalle erinnert an die des Augit, jedoch sind beide durch gewisse Winkelwerthe specifisch von einander unterschieden, wie folgende Abmessungen zeigen.

---

[1]) Diese Beobachtung rührt, glaube ich, von G. Rose her. Doch erinnere ich nicht, ob mir dieselbe durch eine mündliche Mittheilung oder auf anderem Wege bekannt wurde.

[2]) Annal. der Physik, Bd. 89, S. 15.

[3]) L. c. Ferner in diesem Handwörterbuch, Artikel Oligoklas.

[4]) Annal. der Physik, Bd. 91, S. 387.

	Paläo-Epidot.		Augit.
∞P	$= 87^0$	. . .	$= 87^0\ 6'$
$0P : \infty P \infty$	$= 99^1/_2{}^0$	. . .	$= 105^0 59'$
$P \infty : \infty P \infty$	$= 115^0$	. . .	$= 105^0 20'$.

Dem Paläo-Epidot kommt folglich eine, keinem anderen bekannten Minerale zugehörige Krystallgestalt zu. Seine vollständig entwickelte Combination ist:

$$\infty P . \infty P \infty . (\infty P \infty) . P . 0P . P \infty .$$

Die Krystalle bestehen aus einem dichten körnig-krystallinischen Aggregate von gewöhnlichen Epidot-Individuen. Bis jetzt ist der Paläo-Epidot nur als derartige Paramorphose, noch nie in seiner ursprünglichen, homogenen Krystallinität angetroffen worden. Dass sich unter den beiden Formen der dimorphen Epidotsubstanz eine augitähnliche — mit Augit biax-isomorphe — befindet, dürfte in einer gewissen Verwandtschaft begründet seyn, welche zwischen der chemischen Constitution beider Mineralien stattfindet [1]).

Cyanit nach Andalusit [2]).

Dass es Andalusite und Cyanite von gleicher Zusammensetzung giebt, ist eine Thatsache, welche durch die Zusammenstellung folgender Analysen vor Augen gelegt wird.

Andalusit	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO, MgO
von Herzogau, n. Buchholz	36,5	60,5	4,0	—
„ Fahlun, n. Svanberg	37,65	59,87	1,87	0,96
„ Munzig, n. Kersten	37,51	60,01	1,49	0,94
„ Tyrol, n. Thomson	35,30	60,20	1,47	1,00 [3])
Cyanit				
von Röraas, n. Arfvedson	36,4	63,8	—	—
„ St. Gotthard, n. Rosales	36,67	63,11	1,19	—
„ Tyrol, n. A. Erdmann	37,36	62,09	0,71	—
„ St. Gotthard, n. Marignac	36,60	62,66	0,84	—
„ Greiner, n. Jacobsen	37,30	62,60	1,08	—
„ Tyrol, n. v. Hubert	36,67	60,00	1,33	0,93
„ Steyermark, n. Demselben	37,63	59,14	0,86	2,51

Es folgt hieraus, dass die Verbindung $3 Al_2O_3 . 2 SiO_3$ — entsprechend 37,50 Proc. Kieselerde und 62,50 Proc. Thonerde — eine dimorphe ist, indem sie sowohl die rhombische Krystallform des Andalusit, als die klinoëdrische des Cyanit anzunehmen vermag. Eine nicht minder feststehende Thatsache ist es, dass Krystalle von der äusseren Form des Andalusit vorkommen, welche aus einem (theils körnig-, theils strahlig-) krystallinischen Aggregate von Cyanit-Individuen bestehen. Die beiden zuletzt angeführten Cyanit-Analysen, von v. Hubert, beziehen sich auf ein Vorkommen dieser Art, welches Haidinger [4]) beschrieben hat. Solche Krystalle sind also heteroaxe Paramorphosen von Cyanit nach Andalusit. „Paläo-Cyanit" wäre hier wohl ein weniger passender Ausdruck, da derselbe ein Mineral bezeichnen

1) L. c. S. 391.
2) L. c. S. 399.
3) Ausserdem noch 2,03 HO.
4) Jahrb. der k. k. geolog. Reichsanstalt 1851, S. 350.

würde, welches als identisch mit einer noch vorhandenen Species — dem Andalusit — angesehen werden muss.

Verschiedene andere Mineral-Paramorphosen.

Die im Vorhergehenden aufgestellten Beispiele natürlich vorkommender Mineral-Paramorphosen repräsentiren eine Classe von Gebilden, von welcher spätere Untersuchungen herausstellen dürften, dass sie einen noch weit beträchtlicheren Umfang besitzt, als wir gegenwärtig übersehen. Nicht allein, dass so manche Paramorphose bisher irrthümlich den Pseudomorphosen beigezählt wurde, und dass manche andere gänzlich unbeobachtet blieb, sondern es giebt auch noch eine gewisse Art von hierher gehörigen Krystallgebilden, deren innerer Bau zum Theil zwar genau erforscht, aber nicht richtig gewürdigt worden ist. In dem Folgenden wollen wir mehrere dieser Paramorphosen vorläufig wenigstens einer flüchtigen Betrachtung unterwerfen.

Serpentin nach Paläo-Serpentin. Im Kirchspiel Snarum in Norwegen findet sich, dem dort herrschenden Gneuse eingelagert, eine ausgedehnte Serpentin-Zone, begleitet von grossen Titaneisen-Massen und stellenweise auch von einem weissen, marmorähnlichen Gestein, von welchem die Untersuchung später erwiesen hat, dass es ein grosskörnig-krystallinischer Magnesit ist [1]). Sowohl im letzteren, besonders aber im Titaneisen, trifft man zahlreiche, zum Theil isolirte Serpentinkrystalle (bis zu $1^1/_2$ Fuss Länge und $^1/_2$ Fuss Dicke) von der bekannten Olivinform; und ebenso werden vollkommen ausgebildete Titaneisenkrystalle im Serpentin und zuweilen auch im Magnesit eingewachsen angetroffen. Der gesammte Charakter dieses Serpentin-Vorkommens hat bisher jeden an Ort und Stelle beobachtenden Forscher zu der Ueberzeugung gebracht, dass hier keine derartigen Infiltrationen u. s. w. vor sich gegangen seyn können, wie solche zur Bildung von Pseudomorphosen erforderlich sind. Nichtsdestoweniger wurden die Snarumer Serpentinkrystalle von einigen Forschern als Pseudomorphosen nach Olivin in Anspruch genommen, indem man sich hierbei hauptsächlich darauf stützte, dass 1) der Serpentin auch nach anderen Mineralien Pseudomorphosen bilde, und dass 2) in dem Snarumer Serpentin stellenweise Olivin eingewachsen vorkomme.

Was den ersten dieser Punkte betrifft, so kann darin, dass der Serpentin mitunter als Pseudomorphose auftritt, unmöglich ein Beweis liegen: dass er sich nirgends in anderen als pseudomorphen Krystallgebilden finden könne. Ueberdies hat man von allen in dieser Beziehung angeführten Beispielen nur zwei so weit näher erforscht, dass sie hier eine Berücksichtigung verdienen. Es sind dies zwei Serpentine nordamerikanischer Fundstätten [2]), in welchen man Pseudomorphosen von Serpentin und Augit nach Amphibol zu erkennen glaubte. Allein gerade in diesen beiden Fällen hat sich ergeben, dass ein Irrthum stattfand, indem hier nur von einer gewissen Aehnlichkeit, nicht aber von einer wirklichen Identität der Formen die Rede seyn kann, wie sie eine Pseudomorphose erheischen würde [3]).

---

[1]) Annal. der Phys. Bd. 65, S. 293. — Journ. f. prakt. Chemie, Bd. 50, S. 395.
[2]) G. Rose, in Annal. der Physik, Bd. 82, S. 511.
[3]) Nachrichten der königl. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen 1854, Nro. 7, S. 105.

Hinsichtlich des zweiten Punktes sey hier vorläufig nur so viel erwähnt, dass die Art und Weise jenes Olivinvorkommens auf das Entschiedenste der Annahme widerspricht: es sey dieser Olivin ein der chemischen Umwandlung in Serpentin (der Serpentinisirung) entgangener Rest ehemaliger Olivinkrystalle.

Wenn sich schon von diesen Seiten her die Annahme eines pseudomorphen Charakters bei den Snarumer Serpentinkrystallen als unnatürlich herausstellt, so wird sie dies in noch höherem Grade, wenn wir die Thatsache in Erwägung ziehen, dass man den Olivin der basaltischen Gesteine bisher noch niemals serpentinisirt gefunden hat. Wohl treffen wir diesen Olivin sehr häufig, in Folge verschiedener Einwirkungen, chemisch mehr oder weniger verändert und umgewandelt; allein es hat noch keinem Forscher gelingen wollen, eine Serpentinbildung hierbei wahrzunehmen [1]).

Sowohl durch das Vorkommen als durch die Structur der Snarumer Serpentinkrystalle werden wir darauf hingeführt, dieselben als Paramorphosen zu betrachten. Ihre chemische Substanz — zusammengesetzt nach dem Formel-Schema

$$3\,(\dot{R}O)\,.\,SiO_3$$

und daher polymer-isomorph mit Olivin, $3\,(RO)\,.\,SiO_3$ — nahm ursprünglich eine rhombische, der Olivinform sehr ähnliche Gestalt an, konnte dieselbe später aber nur äusserlich bewahren, und zeigt sich jetzt im Inneren als ein feinkörnig-krystallinisches Aggregat. Was die Structur der integrirenden Individuen dieses Aggregates betrifft, so scheint dieselbe dem monoklinoëdrischen Systeme anzugehören. Monoklinoëdrische Serpentinkrystalle von homogener Krystallinität (mit einer ihrer äusseren Form entsprechenden Structur) kommen nicht zu Snarum vor, wohl aber an anderen Fundstätten.

Der Paramorphismus, welcher sich, wie bereits oben (S. 71) angedeutet, vorzugsweise bei w a s s e r h a l t i g e n M i n e r a l i e n p l u t o n i s c h e r G e s t e i n e geltend machen musste, findet sich in der That auch bei fast allen derselben ausgeprägt. So z. B. beim A s p a s i o l i t h, P r a s e o l i t h, P i n i t, F a h l u n i t, L e u c h t e n b e r g i t, L i n s e i t, gewissen wasserhaltigen A u g i t e n und A m p h i b o l i t e n (Diallag, Bronzit, Antophyllit) u. s. w. In diesen sämmtlichen Mineralien tritt das Wasser als eine mit Talkerde polymer-isomorphe Base ($3\,\dot{H}O = 1\,MgO$) auf.

Einige solcher wasserhaltigen Mineralien, z. B. der P i t k a r a n d i t [2]), haben die Structur der homoaxen Paramorphosen, andere — wie die meisten der ebengenannten — sind heteroax-paramorph. Unter ersteren besitzen mehrere im Inneren ihrer Krystalle ein faserig-krystallinisches [3]), andere ein b l ä t t r i g - k r y s t a l l i n i s c h e s Gefüge. Dies führt uns zu der Frage: ob gewisse Mineralien, deren ausgezeichnet b l ä t t r i g e S t r u c t u r bisher für ein blosses Spaltungs-Phänomen galt, diesen Zustand nicht vielmehr dem P a r a m o r p h i s m u s verdanken? Vor Allem drängt sich uns hier das zahlreiche Geschlecht der

---

[1]) Dieses Handwörterbuch, Artikel Olivin. Unter dem Titel „Olivin, nebst einigen Bemerkungen über Serpentinbildung“ als besonderer Abdruck erschienen.
[2]) Annal. der Physik, Bd. 91, S. 380.
[3]) Ebendas. S. 381.

Glimmer und glimmerartigen Mineralien auf. Der sehr geringe Zusammenhang, welchen die Blätter eines Glimmerkrystalls unter sich zeigen, sowie einige andere Umstände, haben bereits (so viel mir bekannt, zuerst bei Breithaupt) die Ansicht hervorgerufen, dass der Glimmer vielleicht ein Aggregat sehr dünner tafelförmiger Individuen sey [1]). Hierin allein liegt jedoch noch nicht der Begriff einer Paramorphose; sondern dazu wird der Nachweis erfordert: dass die krystallinische Structur der integrirenden Glimmerblätter sich als eine solche darstelle, wie sie den Glimmerkrystallen, nach der äusseren Form derselben, nicht zukommt.

In Bezug auf die äussere Krystallgestalt vieler Glimmer herrschen zwar noch mancherlei Unsicherheiten und in Folge davon verschiedene Meinungen; allein, nach den genauesten krystallometrischen Bestimmungen von Breithaupt, Descloiseau, v. Kobell, v. Kokscharoff, G. Rose u. A. und nach dem Urtheile der competentesten Mineralogen, müssen wir jedenfalls soviel als ausgemacht ansehen: dass es unter dem Glimmergeschlechte wenigstens einige Species giebt, welche nach dem hexagonalen (rhomboëdrischen) Systeme krystallisirt erscheinen, und deshalb optisch einaxig seyn sollten. Neuere Untersuchungen, denen weit vollkommnere Instrumente hierzu zu Gebote standen als dies früher der Fall war, haben aber bis jetzt herausgestellt, dass es gar keinen vollkommen einaxigen Glimmer zu geben scheint, sondern dass alle Glimmer — mit grösserem oder geringerem Winkel der optischen Axen — zweiaxig sind. So hat Senarmont [2]) mittelst der Amici'schen Vorrichtung, 57 verschiedene Glimmer untersucht und sie sämmtlich zweiaxig gefunden. Jedoch waren darunter keine solche Species, von denen eine hexagonale Krystallform mit Sicherheit bewiesen ist. Untersucht man aber die anerkannt hexagonalen Glimmer durch die Amici'sche Vorrichtung, so überzeugt man sich leicht, dass sich auch diese wie optisch zweiaxige Körper verhalten [3]). Hiernach dürften wir — die durchgreifende Wahrheit des Brewster'schen Gesetzes vorausgesetzt — zu dem Schlusse berechtigt seyn: dass gewisse, durch ein blättriges Gefüge und einen Gehalt an flüchtigen Bestandtheilen — wie namentlich Wasser und Fluor — charakterisirte Mineralien sich uns als homoaxe Paramorphosen darstellen. Die äusserlich von monoklinoëdrischer (oder rhombischer) Krystallform erscheinenden, und dabei optisch zweiaxigen Glimmer können möglicherweise homoaxe Paramorphosen von ähnlicher Art wie der Uralit seyn, oder auch in ihren Blattinviduen eine rhombische (respective monoklinoë-

---

[1]) Annal. der Physik, Bd. 84, S. 355.

[2]) Annales de chim. et de phys. [3.] T. 34, p. 171.

[3]) Es gilt dies vom Chlorit (Astrites Ripidolithus, Breithaupt), Ripidolith (A. Lophoites, Br.), Pennin, ferner von A. levis, A. trappicus, A. meroxenus, A. Chrysophanus und A. Ogcoites, Br. Einige der hierhergehörigen Species boten ganz eigenthümliche optische Erscheinungen dar, so z. B. Kämmererit, Pennin v. Traversella (Ala) und Hydrargyllit v. Schischimsk. Der geringste Neigungswinkel der beiden optischen Axen wurde bei einigen Arten des basaltischen Glimmers (A. trappicus) gefunden. Bei Chlorit, Pennin und A. Ogcoites gewisser Fundstätten waren die Axenwinkel am grössten, zum Theil kaum geringer als beim Glimmer von Zinnwald, bei welchem, nach Senarmon, der scheinbare Winkel der optischen Axen 46 — 47^0 beträgt. Bei einer späteren Gelegenheit werden die Resultate dieser Untersuchungen näher mitgetheilt werden.

drische) Structur besitzen. Auch heteroaxe Glimmer-Paramorphosen giebt es, und zwar einige von höchst charakteristischer Art.

Die Glimmer und Chlorite liefern uns ein sprechendes Beispiel von einem nur durch optische Prüfung zu entdeckenden Paramorphismus. Dadurch werden wir veranlasst, noch einige ähnliche Thatsachen in den Kreis unserer Betrachtung zu ziehen. Durch Untersuchungen von Brewster, Babinet und Biot ist es erwiesen, dass die Krystalle gewisser Mineralien ein ganz abnormes optisches Verhalten zeigen[1]). Als solche Krystalle von einem eigenthümlichen — dem Krystallsysteme, zu welchem sie ihrer äusseren Form nach gehören, nicht zukommenden — inneren Bau sind besonders zu erwähnen die vom Alaun (dem ammoniakhaltigen), Analcim, Apophyllit, Beryll, Boracit, Flussspath, Steinsalz, Topas. Wir können hinzufügen, dass auch an Krystallen des Leucit vom Vesuv solche abnorme optische Eigenschaften wahrgenommen wurden. Der Schluss, welcher sich aus dem optischen Verhalten dieser Mineralien auf die innere Structur derselben ziehen lässt, kann nicht besser gefasst werden als mit den Worten Moigno's[2]): „*Plusieurs minéraux doivent être considérés comme composés d'un assemblage en mosaïque très curieux de cristaux placés dans des positions différentes et arrangés dans un ordre très complexe, quoique très symmétrique*". Die optischen Eigenschaften dieser Mineralien beweisen es, dass die integrirenden Krystall-Individuen jener Mosaik einem anderen Krystallsysteme angehören als die äussere Form des Gesammtkrystalls. Wir haben hier also eine Classe paramorpher Gebilde, welche mit keiner unserer beiden früher aufgestellten übereinstimmt. Die Krystalle des ammoniakhaltigen Alaun[3]), des Analcim, Apophyllit u. s. w. sind weder homoaxe noch heteroaxe Paramorphosen: die integrirenden Individuen ihres Gesammtkrystalls sind nach mehreren Axen symmetrisch geordnet. Am einfachsten und kürzesten erscheint für sie daher die Bezeichnung polyaxe Paramorphosen.

Es giebt Fälle, in denen die innere Structur einer polyaxen Paramorphose auch ohne optische Prüfung dem Auge erkenntlich wird. Nicht selten trifft man Boracitkrystalle, welche — ohne verwittert zu seyn — eine diesem Minerale nicht zukommende Opacität oder doch eine gewisse Trübigkeit besitzen. Zerschlägt man sie, so erkennt ein gutes Auge gewöhnlich leicht eine eigenthümliche Structur ihrer Masse. Man gewahrt, dass ein solcher Krystall aus mehreren Systemen paralleler faseriger Individuen zusammengesetzt ist; die Axe eines jeden dieser Systeme senkrecht auf einer der Hauptflächen des Krystalls stehend. Bei einigen Krystallen lässt sich diese Structur nur theilweise — bald im Kerne, bald an den Rändern, bald an dazwischen liegenden Stellen beobachten, bei anderen erscheint sie vollkommen ausgebildet. Die chemische Zusammensetzung solcher Krystalle aber ist dieselbe wie die der normalen, durchsichtigen. —

---

[1]) Répertoire de l'optique moderne, par l'Abbé Moigno. S. 358 — 370.

[2]) Ebendas. S. 539.

[3]) Nach Wertheim (Mém. sur la double réfraction temporairement produite dans le corps isotropes etc.; Ann. de chim. et de phys. [3.] T. 40, p. 188) giebt es auch einen Ammoniakalaun, welcher das normale optische Verhalten eines tesseralen Körpers zeigt.

Ausführlichere, neuere Mittheilungen über einige Paramorphosen findet man in der vierten Fortsetzung[1]) des Aufsatzes über Pseudomorphosen, nebst Beiträgen zur Charakteristik einiger Arten derselben, und in einigen späteren Fortsetzungen. — Auf den, in gewissen Beziehungen, innigen Zusammenhang zwischen Paramorphismus, polymeren Isomorphismus und der Theorie des Plutonismus wird hingewiesen in der Schrift: Der Paramorphismus und seine Bedeutung in der Chemie, Mineralogie und Geologie (S. 62 — 128); Braunschweig 1854, bei Vieweg. *Th. S.*

Paramylum. Diese Substanz ist von Gottlieb[2]) in der grünen, schaumigen Schicht entdeckt worden, womit sich stehende Wasser zu überziehen pflegen. Letztere besteht hauptsächlich aus einer Infusorienspecies, der *Englena viridis Ehrh.*, und ist gemischt mit Schleim, Pflanzenresten, Sand und einigen Bacillarien. Um das Paramylum daraus zu gewinnen, wird der grüne Schleim mit Wasser durch ein feines Drahtsieb gerührt und das Durchgegangene durch Schlämmen möglichst von dem schwereren Sande befreit. Die grüne abgeschlämmte Substanz behandelt man hierauf mit einem Gemisch von Alkohol und Aether, bis sie eine lebhaft violette Farbe angenommen hat, und erhitzt sie dann mit Alkohol, dem Salzsäure zugefügt worden. Dadurch wird sie gelblichweiss und die in den Thieren eingeschlossenen Körner treten heraus. Man lässt sie mit Wasser durch ein feines Baumwollengewebe gehen; aus der trüben Flüssigkeit setzen sie sich als ein blendendweisser Niederschlag ab, welcher das noch mit etwas feinem Sande verunreinigte Paramylum ist. Hiervon lässt es sich nicht anders befreien als durch Auflösen in verdünnter Kalilauge und Wiederausfällen mit Salzsäure. Man erhält einen gallertartigen Niederschlag, der noch mehrmals in gleicher Weise mit Kalilauge und Salzsäure, zuletzt mit Alkohol und Salzsäure behandelt werden muss, um einestheils Kieselerde, anderntheils eine, durch Einwirkung des Kalis auf die Hüllen der Infusorien gebildete, färbende Substanz zu entfernen. Dennoch hinterlässt das Paramylum beim Verbrennen einen Rückstand von 0,2 bis 0,3 Proc. Kieselerde.

Vor der Behandlung mit Kalilauge bildet das Paramylum weisse, der Weizenstärke ähnliche, aber kleinere Körnchen, die sich bei + 100 leicht trocknen lassen. Nach der Behandlung mit Kalilauge ist es dem Arabischen Gummi ähnlich und bedarf zum völligen Austrocknen eine Temperatur von + 110°. In Wasser quillt es auf. Die Auflösung in Kali wird durch Alkohol gefällt und zwar so, dass ein geringer Theil des Alkalis in den Niederschlag mit eingeht. Salzlösungen zeigen keine Wirkung auf das Paramylum. Von Jod wird es nicht gefärbt. Verdünnte Säuren bilden daraus selbst nach mehrtägigem Kochen keinen Zucker, aber concentrirte Salzsäure giebt im Kochen eine braune Lösung, welche nach Entfernung der Säure durch Silberoxyd süss schmeckt

---

[1]) Annalen der Physik, Bd. 93, S. 95 — 115. Dieser Aufsatz behandelt folgende Gegenstände: Krystallform des Paläo-Natrolith (Spreustein). — Pitkarandit, eine paramorphe Amphibol-Species. — Eine dem Pitkarandit analoge Schlacken-Paramorphose, beobachtet an paramorphen Krystallen einer Eisenhohofen-Schlacke. — Traversellit, ein paramorpher Augit. — Systematische Uebersicht der Paramorphosen der Amphibol- und der Augit-Substanz.

[2]) Annal. der Chem. u. Pharm. LXXV, S. 51.

und mit Hefe in Gährung geräth. Salpetersäure bildet aus dem Paramylum Oxalsäure. *Wp.*

Paranaphtalin[1]). Syn. Anthracen (Laurent). Zusammensetzung: $C_{30}H_{12}$ oder C_5H_2. Das von Dumas entdeckte und von Laurent weiter untersuchte Paranaphtalin ist ein Product der trockenen Destillation der Steinkohlen und findet sich in dem theerartigen Destillate derselben. Bei nochmaliger Destillation des letzteren enthält das erste Destillat, nach Dumas und Laurent, Naphtalin, das zweite, ebenfalls ölige Destillat besteht aus einem Gemenge von Naphtalin und Paranaphtalin, welche beide durch Alkohol von einander getrennt werden können. Während einer dritten Periode der Destillation geht ein klebriger Körper über, welcher nur Paranaphtalin ist, und in einer vierten Periode endlich derselbe Körper, in Begleitung einer gelben oder rothen Substanz. Das Paranaphtalin wird aus den Producten der dritten und vierten Destillation gewonnen, indem man dieselben in Terpentinöl löst und aus dieser Lösung bei einer Temperatur von 10^0 auskrystallisiren lässt.

Das Paranaphtalin ist ein schöner, fester Körper, welcher bei 180^0 schmilzt, bei 300^0 siedet und unzersetzt sublimirt, aus siedendem Alkohol schlägt es sich in Flocken nieder. Es ist im Allgemeinen noch sehr wenig untersucht. Nach Mansfield ist diese Substanz vielleicht identisch mit dem von Pelletier und Walter aus dem Holztheer erhaltenen Metanaphtalin, welchen sie wenigstens sowohl in der Zusammensetzung, als in vielen Eigenschaften sehr nahe steht.

Verwandlungen des Paranaphtalins. 1) Durch Salpetersäure. Kocht man, nach Laurent, das Paranaphtalin nur kurze Zeit mit Salpetersäure, so bildet sich unter Entwickelung von rothen Dämpfen auf der Oberfläche der Säure eine röthlich gelbe Schicht, in welcher sich leicht kleine Krystallnadeln erkennen lassen. Durch auf einander folgende Behandlung derselben mit verschiedenen Mengen Aether erhielt Laurent drei Verbindungen, welche er als salpetrigsaure Salze betrachtete, die indessen nach dem jetzigen Standpunkte der Chemie als Nitroverbindungen des Paranaphtalins angesehen werden müssen, worin 1, 2, 3 Aeq. Wasserstoff durch 1, 2, 3 Aeq. Untersalpetersäure substituirt sind.

Nitroparanaphtalin, $C_{30}\left\{\begin{matrix}H_{11}\\NO_4\end{matrix}\right\}$. — *Nitrite d'anthracénèse,* $C_{30}H_{11}O.NO_3$ (Laurent). Das Nitroparanaphtalin wird erhalten, wenn man jene, durch Kochen des Paranaphtalins mit Salpetersäure erhaltene Krystallnadeln von der überschüssigen Salpetersäure befreit, mit kochendem Wasser reinigt und zuletzt auf einem Filter mit Aether auswäscht; es bleibt als ein gelber Körper zurück, welcher bei ziemlich hoher Temperatur schmilzt, und beim Erkalten zu langen Krystallnadeln erstarrt. Bei raschem Erhitzen dieser Verbindung in einer Röhre verbrennt dieselbe; in Alkohol und kochendem Aether ist sie etwas löslich, krystallisirt aber beim Erkalten in Prismen wieder aus. Aus einer Lösung in Schwefelsäure wird das Nitroparanaphtalin wieder niedergeschlagen; durch eine heisse weingeistige Kalilösung wird es zersetzt.

---

[1]) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. XXXIV, S. 287.

Binitroparanaphtalin, $C_{30}\left\{\begin{matrix}H_{10}\\2\,NO_4\end{matrix}\right\}$. — *Binitrite d'anthracénèse*, $C_{30}\,H_{10}\,O_2\,.\,2\,NO_3$ (Laurent). Man erhält dies Substitutionsprodukt des Paranaphtalins, wenn man das beim Auswaschen des Nitroparanaphtalins mit Aether erhaltene Filtrat zur Trockne verdampft und mit nur sehr wenig Aether behandelt. Der ungelöst bleibende Rückstand ist Binitroparanaphtalin; die hierbei in Auflösung gehende orangerothe Substanz ist das Trinitroparanaphtalin. Zur Reinigung des Binitroparanaphtalins wird dasselbe zuerst mit kaltem Aether gewaschen, darauf in einer hinreichenden Menge siedenden Aethers gelöst, worauf es sich beim Erkalten als ein orangegelbes, nur wenig krystallinisches Pulver absetzt.

Das Binitroparanaphtalin ist geruchlos, unlöslich in Wasser, etwas löslicher in siedendem Alkohol; Aether löst dasselbe leicht auf. Es schmilzt erst bei ziemlich hoher Temperatur und erstarrt beim Erkalten zu einer festen, aus langen Nadeln bestehenden Masse. Beim Erhitzen in einer kleinen Röhre erhält man ein Sublimat von gelblichen Flocken; erhitzt man rasch, so erleiden diese eine vollständige Zersetzung unter Zurücklassung einer beträchtlichen Menge von Kohle. Schwefelsäure löst das Binitroparanaphtalin mit brauner Farbe; Zusatz von Wasser bewirkt die Ausscheidung eines flockigen Niederschlages aus dieser Lösung. Von einer siedenden alkoholischen Kalilösung wird es zersetzt.

Trinitroparanaphtalin, $C_{30}\left\{\begin{matrix}H_9\\3\,NO_4\end{matrix}\right\}$. — *Trinitrite hydraté d'anthracénèse*, $C_{30}\,H_9\,O_3\,.\,5\,NO_3 + 3\,HO$ — (Laurent). Diese Verbindung ist, wie bereits erwähnt, in dem Aetherauszuge des Binitroparanaphtalins enthalten, und bildet einen orangerothen harzartigen, leicht schmelzbaren, in Aether löslichen Körper. Das Trinitroparanaphtalin zersetzt sich schon in gelinder Wärme, unter Bildung eines krystallinischen Sublimats, Entwickelung von sauren Dämpfen und Zurücklassung einer grossen Menge von Kohle.

Unter dem Namen „*Nitrite hydraté d'anthracénose*“ $C_{30}\,H_8\,O_4\,.\,NO_3 + HO$, beschreibt Laurent ferner eine Verbindung, welche durch Kochen der von der Reinigung der drei vorhergehenden Verbindungen herrührenden intermediären Producte mit Salpetersäure erhalten wurde. Die so erhaltene klare Lösung lieferte beim Erkalten durchsichtige, fast farblose Nadeln. Dieses *Nitrite d'anthracénose* ist schwach gelb gefärbt, unlöslich in Wasser, weniger löslich in Alkohol und Aether als die vorhergehenden. Während des Schmelzens entwickelt dieselbe, wie die vorhergehenden Verbindungen, eine flockige, krystallinische Masse und hinterlässt einen kohligen Rückstand. Beim raschen Erhitzen in einer Röhre zersetzt sie sich unter Lichtentwickelung.

Anthracénuse, $C_{30}\,H_7\,O_5$, entsteht, nach Laurent, aus der vorigen Verbindung, wenn dieselbe in einer Porcellanschale gelinde erhitzt wird, als ein Sublimat von Krystallnadeln, welche anfangs weiss sind, gegen Ende der Operation sich aber gelb färben. Durch Waschen mit Aether, welcher eine gelbe, harzartige Substanz daraus auflöst, erhält man die Krystalle rein.

2) Durch Chlor. Chlor zersetzt das Paranaphtalin langsam, unter Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure. Lässt man das Chlorgas 48 Stunden lang auf fein gepulvertes Paranaphtalin einwirken, erhitzt dann

das erhaltene Product zuerst mit wenig, dann mit viel Aether zum Sieden, so scheiden sich nachher beim Erkalten und freiwilligen Verdunsten längliche gelbliche Blättchen von Bichlorparanaphtalin, $C_{30}\left\{\begin{matrix}H_{10}\\Cl_2\end{matrix}\right\}$ — *Chlor anthracénèse* (Laurent) — ab. Diese Verbindung schmilzt und sublimirt unverändert. *Gr.*

Paranicen }
Paranicin } s. Niceinsäure.

Parapectin, Parapectinsäure s. Pectin.

Paraphosphorsäure ist die zweibasische Phosphorsäure genannt s. d.

Pararhodeoretin s. Jalappenharz.

Parasalicyl s. Salicyligsaures Kupferoxyd.

Paraschleimsäure s. Schleimsäure.

Parasulfatammon s. Schwefelsaures Ammoniak.

Paratartral-, Paratartrelsäure s. Traubensäure.

Paraweinsäure, syn. mit Traubensäure.

Parellagsäure, syn. mit Rothgallussäure s. d. unter Gallussäure

Parellsäure, Parellin[1]). Eine Flechtensäure, welche sich in der zur Orseillefabrikation angewendeten *Lecanora parella* neben Lecanorsäure findet. Diese Säure ist 1845 von Schunck in der genannten Flechte aufgefunden; es ist wahrscheinlich, dass sie sich auch noch in anderen Säuren findet.

Die Zusammensetzung der bei 100° getrennten Säure ist, nach Schunck, $C_{21}H_7O_9$; sie krystallisirt zuweilen in Nadeln mit 1 Aeq. Wasser $HO . C_{21}H_7O_9$; zuweilen enthalten die Krystalle 2 Aeq. Wasser, $2HO + C_{21}H_7O_9$ (Schunck). Strecker hält es für richtiger, für die bei 100° getrocknete Säure die Formel $C_{18}H_6O_8$ anzunehmen. Die bei 100° getrocknete Säure enthält nach der Formel $C_{21}H_7O_9$ in 100 Theilen: = 61,5 Kohlenstoff und 3,4 Wasserstoff; nach der Formel $C_{18}H_6O_8$ berechnet sich in 100 Thln. 60,7 Kohlenstoff und 3,4 Wasserstoff. Schunck fand nun in zwei Analysen der Säure 60,7 und 61,8 Kohlenstoff; 3,4 und 3,4 Wasserstoff. Die Zahlen, welche von Schunck bei der Analyse der wasserhaltenden Säurekrystalle und ihrer Bleiverbindung erhalten wurden, passen jedenfalls besser für seine Formel als die von Strecker, welche erstere daher einst-

[1]) Literatur: Schunck, Annal. der Chem. u. Pharm. LIV. S. 274. — Berzelius, Jahresber. 1846. S. 531. — Pharm. Centralblatt, 1845. S. 730. — Strecker: Annal. der Chem. u. Pharm. LXVIII. S. 114. — Jahresber. von Liebig und Kopp, 1847. u. 1848. S. 764.

weilen beizubehalten ist. Strecker stellt die Vermuthung auf, dass in der *Lecanora parella* ursprünglich weder Lecanorsäure noch Parellsäure, sondern eine eigenthümliche, der Evernsäure oder Orsellsäure ähnliche Flechtensäure enthalten ist, welche vielleicht durch die Behandlung mit Alkohol oder mit basischen Flüssigkeiten, Kalkwasser oder Barytwasser, unter Aufnahme der Elemente des Wassers sich spaltet in Lecanorsäure und Parellsäure.

$$\underbrace{C_{34}H_{12}O_{14}}_{\text{ursprüngl. Substanz}} + 2\,HO = \underbrace{C_{16}H_8O_8}_{\text{Lecanorsäure}} + \underbrace{C_{18}H_6O_8}_{\text{Parellsäure.}}$$

Nach Schunck steht die Parellsäure der Lecanorsäure nahe, ist jedoch von ihr bestimmt verschieden in ihrer Zusammensetzung, wie in ihrem Verhalten besonders gegen Alkohol, welcher sie nicht, wie die Lecanorsäure in einen Aether verwandelt.

Beim Ausziehen der *Lecanora parella* mit Aether enthält die Lösung neben Lecanorsäure auch Parellsäure; nach dem Abdampfen zeigt sich die Oberfläche des Rückstandes mit kleinen glänzenden Krystallen der zweiten Flechtensäure bedeckt.

Auch lässt sich aus den mit Aether erschöpften Flechten durch siedenden Alkohol noch Parellsäure ausziehen, beim freiwilligen Verdampfen der grünen Mutterlauge scheiden sich die Krystalle der Parellsäure aus.

Um Lecanorsäure von Parellsäure zu trennen, wird das Gemenge der beiden Säuren mit Alkohol längere Zeit gekocht, die Lösung zur Trockne abgedampft, durch Kochen des Rückstandes mit Wasser der Lecanoräther entfernt und der unlösliche Theil, die Parellsäure, mit kochendem Alkohol krystallisirt.

Die Trennung beider Säuren lässt sich auch durch Baryt bewirken, mit welcher Base die Lecanorsäure ein lösliches, die Parellsäure ein unlösliches Salz bildet; wird Barytwasser mit dem unreinen Säuregemenge zusammengebracht, die Flüssigkeit bald abfiltrirt und der Rückstand mit Salzsäure ausgezogen, so bleibt unreine Parellsäure zurück, welche mit Alkohol krystallisirt und so gereinigt wird.

Die Parellsäure krystallisirt aus einer siedend gesättigten Lösung in Alkohol beim raschen Erkalten oder beim schnellen Abdampfen in feinen Nadeln mit sternförmig oder fächerförmig gruppirten Nadeln. Die Zusammensetzung derselben ist: $HO \,.\, C_{21}H_7O_9$. Bei dem langsamen Verdunsten, besonders einer verdünnten alkoholischen Lösung, bilden sich kleine, sehr regelmässige und stark glänzende Krystalle, welche $2\,HO \,.\, C_{21}H_7O_9$ sind. Das Krystallwasser geht aus beiden Verbindungen bei 200° vollständig fort, die bei dieser Temperatur getrocknete Säure ist immer wasserfrei und hat die Zusammensetzung $C_{21}H_7O_9$. Die Parellsäure schmeckt beim Kauen schwach bitter; sie ist selbst in siedendem Wasser schwer löslich, und scheidet sich mit dieser Lösung fast vollständig in wenigen leichten Flocken ab; sie löst sich leicht in Alkohol und Aether. Die alkoholische Lösung reagirt sauer; durch Zusatz von Wasser wird die Säure aus dieser Lösung gallertartig gefällt. In Essigsäure ist sie etwas leichter löslich als in Wasser. Durch fortgesetztes Kochen mit Wasser wird sie langsam zersetzt, sie färbt sich gelb, und auch das Wasser wird gelb oder bräunlich, und hinterlässt beim Abdampfen eine gelbe bittere, nicht krystallinische Substanz.

In kalter Kalilauge schwillt die Flechtensäure auf, und löst sich allmälig; bei baldigem Zusatz einer stärkeren Säure scheidet sie sich in Form einer dicken Gallerte aus. Wird die alkalische Lösung zuerst erhitzt, so bringt der Zusatz von Säure keinen Niederschlag hervor, aber nach einiger Zeit scheiden sich kleine Krystalle ab. War die Flüssigkeit längere Zeit gekocht, so färbt sie sich und es entsteht auf Zusatz von Säuren weder ein Niederschlag, noch bilden sich Krystalle. Die nach der kurzdauernden Einwirkung von Kali auf Parellsäure auf Zusatz von Säure gebildeten Krystalle schmelzen in siedendem Wasser zuerst, und lösen sich dann, ohne sich beim Erkalten wieder abzuscheiden; sie lösen sich leicht in kaltem Alkohol, und bleiben beim Verdampfen unverändert zurück; sie lösen sich in Barytwasser; beim Kochen scheidet sich kohlensaurer Baryt ab. Weiter sind diese Krystalle nicht untersucht. Ammoniak löst die Parellsäure nicht so leicht wie Kali; beim Abdampfen bleibt die reine Säure krystallinisch zurück. Beim Kochen der ammoniakalischen Lösung färbt sie sich gelb, an der Luft braun, aber nicht roth. Bei fortgesetztem Kochen der ammoniakalischen Flüssigkeit unter wiederholtem Zusatz von Ammoniak, damit sich keine Säure abscheidet, wird die Lösung braun und hinterlässt dann bei dem Verdampfen eine braune firnissartige Substanz, deren Lösung in Wasser bitter schmeckt und Lackmus röthet; sie giebt mit Eisenchlorid einen röthlichgrauen, mit Bleizucker einen schmutzig braunen Niederschlag; durch Barytwasser oder Leimlösung wird sie nicht gefällt.

Beim Zusammenbringen von Parellsäure mit Barytwasser bildet sich eine ganz unlösliche Verbindung; wird die Masse mit überschüssigem Barytwasser bis zum Sieden erhitzt, so löst sie sich plötzlich auf, und auch beim Erkalten entsteht kein Niederschlag. Auf Zusatz von Salzsäure entsteht kein oder nur ein geringer flockiger Niederschlag; beim Erkalten scheiden sich kleine glänzende oktaëdrische Krystalle wie aus der kalischen Lösung ab. Beim längeren Kochen mit Barytwasser wird die Flüssigkeit gelb, und es scheidet sich gelb gefärbter kohlensaurer Baryt ab, welcher sich vollständig in Salzsäure löst; die Lösung enthält neben Barytsalz eine braune bitter schmeckende extractstoffartige Materie. — Kalkwasser bewirkt dieselben Umwandlungen der Parellsäure wie Barytwasser.

Siedende Salpetersäure oxydirt die Flechtensäure, es bildet sich Oxalsäure.

Die alkoholische Lösung von Parellsäure giebt mit salpetersaurem Silberoxyd-Ammoniak einen gelblichen, beim Kochen sich reducirenden Niederschlag.

Eine wässerige Lösung von Parellsäure und Kali scheidet beim Kochen aus einer Lösung von Goldchlorid das Metall langsam in Form eines schwarzen Pulvers ab. *Fe.*

Parellsaure Salze. Die Parellsäure ist eine schwache Säure, doch treibt sie aus kohlensauren Alkalien in der Wärme die Kohlensäure aus. Die parellsauren Alkalien sind in Wasser löslich; ihre Lösungen werden durch essigsaures Kupferoxyd gelb gefällt; durch weingeistige Lösung von neutralem essigsauren Bleioxyd, so wie durch Bleiessig, entsteht ein reichlicher flockiger Niederschlag; salpetersaures Silberoxyd-Ammoniak fällt sie gelblich, der Niederschlag wird in der

Wärme leicht reducirt; Quecksilberchlorid bewirkt in den Salzen keine Fällung.

Parellsaurer Baryt entsteht beim Behandeln der Säure mit Barytwasser, oder wenn eine Lösung von parellsaurem Ammoniak mit Chlorbaryum gefällt wird. Die Verbindung ist im letzteren Fall krystallinisch, sie ist unlöslich in Wasser, und wird durch Kochen damit zersetzt.

Parellsaures Bleioxyd: $PbO . C_{21} H_7 O_9 + HO$. Die Verbindung ist dargestellt durch Fällen einer Lösung von Parellsäure in Alkohol mit einer weingeistigen Lösung von Bleizucker. Die Eigenschaften desselben sind nicht angegeben. *Fe.*

Pargasit, eine dunkel lauchgrüne Hornblende von Pargas in Finnland. *Th. S.*

Paricin. Diesen Namen hat Winckler[1]) einem Alkaloide gegeben, welches er aus einer von Para aus importirten Chinarinde, der sogenannten China Jaën fusca darstellte. Die Zusammensetzung desselben ist noch nicht ermittelt. Zur Darstellung des Paricins giebt Winckler folgende Vorschrift: Die feingepulverte Rinde wird mit 80procentigem Alkohol erschöpft und von der dunkel rothbraunen, grün opalisirenden Tinctur der Alkohol abdestillirt, nachdem dieselbe zuvor mit Kalkhydrat digerirt worden. Der harzige Rückstand wird alsdann im Wasserbade so oft mit Wasser behandelt, dem etwas verdünnte Schwefelsäure zugesetzt ist, als davon noch etwas ausgezogen wird. Die vereinigten sauren Auszüge versetzt man im Kochen mit Glaubersalz und filtrirt noch heiss. Beim Erkalten scheidet sich ein Harz als feurig orangenfarbene, locker zusammenhängende Masse aus, die sehr bitter schmeckt und in Aether unlöslich ist. Die von dem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit fällt man mit Ammoniak im Ueberschuss. Das beim Trocknen fast schwarz werdende Präcipitat wird mit ganz verdünnter Essigsäure behandelt, welche einen bitteren, fast schwarzen Rückstand hinterlässt. Die Lösung, mit Thierkohle entfärbt und wieder mit Ammoniak versetzt, giebt jetzt einen viel helleren Niederschlag. Dieser wird mit Aether behandelt. Man erhält dabei einen braunen, harzigen Rückstand und eine Auflösung, die beim Verdunsten des Aethers eine goldgelbe, in verdünnter Schwefelsäure leicht lösliche Masse hinterlässt. Die Auflösung in Schwefelsäure wird von Ammoniak rein weiss gefällt, der hydratische Niederschlag färbt sich aber beim Erwärmen wieder gelb.

Im trockenen Zustande stellt das Paricinhydrat eine lockere, blendend weisse Masse dar, welche beim Reiben stark elektrisch wird, sehr bitter schmeckt und in Alkohol und Aether sich leicht löst. Concentrirte Salpetersäure von 1,40 färbt dasselbe grün, ähnlich verhält sich concentrirte Schwefelsäure. Mit verdünnter Schwefelsäure und Salzsäure erhält man Lösungen, welche nach der Concentration blassgelb sind und beim Erkalten zu einer Gallerte erstarren, die endlich zu einer bräunlichgelben, hornähnlichen Masse ohne Spuren von Krystallisation eintrocknet. Das phosphorsaure Salz, durch doppelte Wahlverwandtschaft mit phosphorsaurem Natron dargestellt, ist fast weiss. Das salzsaure Salz giebt in concentrirter Lösung mit Platinchlorid ein

[1]) Buchn. Repert. 2 R. XLII, S. 29.

unlösliches Doppelsalz. Aus der Verbrennung dieses Doppelsalzes ergiebt sich die Zahl 5647,9822 als Atomgewicht des Paricins.

Winckler macht darauf aufmerksam, dass das Paricin mit dem Cusconin viel Aehnlichkeit habe. Es unterscheidet sich von demselben durch seine Löslichkeit in Aether, die Unfähigkeit zu krystallisiren, und durch ein grösseres Atomgewicht. Dem Bebirin ähnelt es darin, dass selbst die verdünnteste Lösung des schwefelsauren Salzes durch Salpetersäure gefällt wird und dass auch das reinste Salz eine gelbliche Lösung giebt. *Wp.*

Paridin. Dieser Körper ist von Walz in den Blättern von *Paris quadrifolia* entdeckt [1]). Zusammensetzung der trockenen Substanz $= C_{14}H_{12}O$, der wasserhaltigen $= C_{14}H_{12}O + HO$.

Die Darstellung des Paridins geschieht folgendermaassen: Das getrocknete Kraut wird im Verdrängungsapparate mit sehr verdünnter Essigsäure (1 Thl. auf 100 Thle. Wasser) vollständig erschöpft und ausgepresst, dann mit Alkohol von 0,85 specif. Gew. so lange behandelt, als man eine kratzend schmeckende Tinctur erhält. Nachdem der Alkohol im Wasserbade abdestillirt worden, entfernt man aus dem Rückstande mittelst Aethers Chlorophyll und Weichharz und digerirt den Rest mit Weingeist von 0,92 und reiner Thierkohle längere Zeit. Beim Abdestilliren des Alkohols aus der filtrirten Lösung erstarrt die ganze Flüssigkeit häufig zu einer gallertartigen Masse. Um daraus Krystalle zu erhalten, entfernt man möglichst allen Alkohol und löst den Rückstand in 16 bis 20 Thln. kochendem Wasser. Nach einiger Zeit scheidet sich das Paridin in glänzenden Krystallen ab, die nach dem Filtriren und Trocknen eine weisse, zusammenhängende Masse bilden. Es entwickelt im Schlunde allmälig einen anhaltend kratzenden Geschmack und ist in Aether fast unlöslich. Kalter Alkohol von 94 Proc. löst etwa 2 Proc., gewöhnlicher Alkohol 6 Proc., Wasser $1^1/_2$ Proc. davon auf. Die Lösungen zeigen keinerlei Wirkung auf Reagenzpapiere und schäumen stark. Concentrirte Schwefelsäure löst das Paridin mit schön blutrother Farbe. Beim Verdünnen scheidet es sich anscheinend unverändert wieder ab. Durch längeres Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird es zersetzt. Concentrirte Salpetersäure von 1,54 löst das Paridin rasch zu einer gelben Flüssigkeit; auch von Salzsäure und Essigsäure wird es aufgelöst, doch ohne Veränderung der Farbe. Phosphorsäure von 1,30 specif. Gew. wirkt der concentrirten Schwefelsäure ähnlich, ätzende Alkalien wirken in der Hitze zerstörend auf das Paridin. *Wp.*

Parietin nennt Thomson [2]) einen in der gelben Wandflechte, *Parmelia parietina* enthaltenen Farbstoff, welcher sich beim Erkalten des heiss bereiteten alkoholischen Auszuges krystallinisch ausscheidet. Er bildet glänzende Blättchen, die durch Aether von etwas Fett und Harz befreit werden. Eine Reinigung durch Umkrystallisiren aus Alkohol gelingt nicht, die Krystalle sind darin nur theilweise wieder löslich und scheiden sich aus der Lösung in Gestalt eines gelblich braunen Pulvers ab, das nichts von dem ursprünglichen Glanze der Krystalle besitzt.

---

[1]) Jahrb. f. prakt. Pharm. V, S. 284 und VI, S. 10.

[2]) Lond. Edinb. and Dubl. phil. magaz. 1844. July. p. 44.

Eine kleine Menge Parietin reicht hin, eine grosse Quantität Alkohol gelb zu färben; die Farbe wird durch Säuren erhöht und von Alkalien sogleich in ein prächtiges Roth verwandelt. Salpetersaures Silber und andere Metallsalze geben mit der alkoholischen Lösung gelbe Niederschläge; ist dieselbe concentrirt, so wird sie auch durch Säuren gefällt. Das Parietin steht in einer gewissen Beziehung zu der gleichfalls in der Wandflechte enthaltenen Chrysophansäure, insofern seine Zusammensetzung durch die Formel $C_{40}H_8O_{14}$ ausgedrückt wird, während die der Chrysophansäure $= 1/4\ (C_{40}H_8O_{12})$ ist.

Wp.

Parietinsäure nennt Thomson die in der *Parmelia parietina* enthaltene und von Rochleder und Heldt daraus dargestellte Chrysophansäure. (Vergl. d. Art.) *Wp.*

Pariglin. Dieser Körper wurde 1824 von Palotta in der Sarsaparillwurzel entdeckt. Fast zu derselben Zeit fand Folchi darin einen krystallisirbaren Stoff, welchen er Smilacin nannte. Im Jahre 1834 stellte Batka[1]) die Parillinsäure und Thubeuf[2]) das Salseparin dar. Diese vier Körper, obgleich auf verschiedenem Wege gewonnen, erklärte Poggiale[3]) für identisch und ermittelte die Zusammensetzung des Pariglins. Er fand die wasserhaltige Substanz $= C_8H_{15}O_3 + HO$, die trockene $= C_8H_{15}O_3$, das Atomgewicht $= 1005{,}101$. Buchner d. J.[4]) glaubte nachzuweisen, dass das Pariglin mit dem Chinovabitter oder der Chinovasäure übereinstimme. Dies wurde von Petersen[5]) widerlegt. Er fand die wasserhaltige Substanz $= C_{15}H_{26}O_5$ oder $C_{15}H_{24}O_4 + HO$.

Obwohl sich die von Poggiale behauptete Identität des Pariglins mit dem Smilacin, der Parillinsäure und dem Salseparin nach den Analysen und dem Verhalten derselben kaum bezweifeln lässt, so wird es doch zweckmässig seyn, die einzelnen Bereitungsarten hier kurz anzugeben.

Palotta erhielt das Pariglin durch Fällung eines Sarsaparillaufgusses mit Kalkmilch, Behandlung des Niederschlages mit Alkohol und Entfernung des Alkohols mittelst Destillation.

Folchi gewann das Smalicin durch Maceration der Rindensubstanz in Wasser, Entfärbung des Auszugs mit Thierkohle und Abdampfen.

Batka stellte die Parillinsäure aus einem mit absolutem Alkohol bereiteten Sarsaparillextracte dar, indem er dasselbe mit kochendem Wasser behandelte, die Auszüge zur Trockne abdampfte und den Rückstand mit Salzsäure wieder aufnahm. Die Parillinsäure schied sich dabei in Flocken aus. Durch Auflösen in Alkohol und Abdampfen wurde sie in fischschuppenähnlichen Krystallen erhalten. Batka giebt folgende Eigenschaften der Parillinsäure an: sie ist schmelzbar und erlangt durch das Schmelzen ein harzähnliches Ansehen; bei stärkerer Hitze verkohlt sie sich unter Verbreitung eines eigenthümlichen, ste-

---

[1]) Journ. de pharm. p. 48.
[2]) Journ. de pharm. p. 162.
[3]) Journ. de pharm. 1834. p. 553.
[4]) Annal. der Pharm. XVII, S. 161.
[5]) Annal. der Pharm. XVII, S. 164.

chenden Geruchs und verbrennt ohne Rückstand. In kochendem Wasser ist sie ziemlich löslich, die Lösung schäumt stark und röthet Lackmuspapier. Sie wird von Chlorcalcium und Mineralsäuren, namentlich Salzsäure, in gallertartigen Flocken gefällt. Mit Alkalien giebt die Perillinsäure unkrystallisirbare Verbindungen, welche, wie die wässerige Lösung der Säure für sich, stark schäumen.

Thubeuf stellte sein Salseparin einfach durch Extraction der Sarsaparillwurzel mit Alkohol, Entfärbung des Auszugs mit Thierkohle und Krystallisation dar. Nach seinen Angaben ist es im reinen Zustande weiss, geruchlos, und getrocknet fast ohne Geschmack. Auf Reagenzpapiere zeigt es keine Wirkung. Unter dem Mikroskope hat es ein krystallinisches Ansehen. Es lässt sich schmelzen, verbreitet in stärkerer Hitze einen stechenden Geruch und hinterlässt eine ohne Rückstand verbrennliche Kohle. Kaltem Wasser ertheilt es einen scharfen und bitteren Geschmack, sowie die Eigenschaft zu schäumen; in heissem Wasser löst es sich vollständig und scheidet sich beim Erkalten theilweise wieder ab. Kalter und kochender Alkohol löst das Salseparin in jedem Verhältniss auf; die concentrirte Lösung wird durch Wasser gefällt. Dagegen ist es selbst in kochendem Aether unlöslich, löst sich aber, wenn demselben eine gleiche Menge Alkohol zugesetzt wird. Zugleich mit Jod in Wasser gelöst, ertheilt es diesem eine safrangelbe Farbe.

Poggiale stellte sein Pariglin nach Thubeuf's Methode dar, die er für die beste erklärt. Er bereitete es aber auch nach Palotta, das Smilacin nach Folchi und die Parillinsäure nach Batka und kam durch Vergleichung der Substanzen zu der schon angegebenen Behauptung ihrer Identität. Von den Eigenschaften derselben giebt er Folgendes an: sie sind alle vier weiss, pulverig und krystallisiren aus der alkoholischen Lösung in strahlig gruppirten Nadeln. Sie haben keinen Geruch und im trockenen Zustande auch keinen merklichen Geschmack, schmelzen, in einer Glasröhre erhitzt, und geben die gewöhnlichen Producte der trockenen Destillation vegetabilischer Substanzen mit Hinterlassung einer leichten, glänzenden Kohle. In kaltem Wasser und Alkohol sind sie nicht löslich, dagegen lösen sie sich in kochendem Wasser und Alkohol, sowie in Aether (der Salseparin ist, nach Thubeuf, in Aether unlöslich!) und ertheilen diesen Lösungen die Eigenschaft zu schäumen, Veilchensyrup zu grünen, Curcumäpapier zu bräunen und einen bitteren, herben, ekelhaften Geschmack (die alkalische Reaction und der bittere Geschmack wird von Petersen in Abrede gestellt). Auch in Oelen sind die Substanzen löslich, in ätherischen mehr als in fetten. Im Schmelzen mit Chlor behandelt, geben sie eine gelbe, beim Erkalten krystallinisch werdende Verbindung. Mit Schwefel geschmolzen zersetzen sie sich, unter Entwickelung von schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff und Bildung von Schwefelsäure. Von Phosphorsäure und concentrirter Salpetersäure werden sie aufgelöst, von letzterer mit gelber Farbe. Beim Verdünnen der Lösung scheiden sie sich grösstentheils unzersetzt wieder ab. Von concentrirter Schwefelsäure werden sie dunkelroth, violett und endlich gelb gefärbt, dann aufgelöst und durch Verdünnung wieder abgeschieden. Auch von mehreren vegetabilischen Säuren werden sie aufgelöst. Aus der Lösung in verdünnter Schwefelsäure und Salzsäure krystallisiren sie in kleinen Prismen. Die Alkalien wirken gleichfalls

lösend. Die saure Reaction von Batka's Parillinsäure erklärt Poggiale durch eine Verunreinigung mit Salzsäure. *Wp.*

Parillinsäure s. Pariglin.

Pariser Blau s. Berliner Blau.

Pariser Lack s. Carminlack.

Pariser Roth wird bisweilen sehr fein zertheiltes, vor mechanischen Beimengungen fremder Substanzen sorgfältig bewahrtes Eisenoxyd (s. Bd. II, S. 773, 784, Bd. I, S. 172) genannt, welches besonders zum Poliren optischer Gläser, Daguerreotypplatten, Stahl-, Silber- und Goldwaaren u. s. w. dient, und gewöhnlich den Namen Englisch-Roth führt. Die unten folgenden Namen bezeichnen alle dieselbe Verbindung, nur zum Theil in weniger reinem Zustande und verschiedener Farbennüancirung. Letztere rührt theilweise von dem mehr oder minder dichten Aggregatzustande, von krystallinischer oder amorpher Form des Pulvers her, was von der Bildungsweise abhängt oder von fremden Beimengungen, Thon, Gips u. s. w. Die gebräuchlichsten Namen sind Engelroth, Englisch-, Berliner-, Nürnberger-, Französisch-, Neapel-, Kaiser-, Königs-, Chinesisch-, Indisch-, Persisch-Roth; Polirroth oder -Stein, Blutstein-, Todtenkopf, Rouge, Gold- oder Stahlrouge *Crocus martis*, Eisensafran, *Colcothar vitrioli*, *Caput mortuum*. Unreinere Sorten werden bezeichnet als gebrannter Oker, rother oder armenischer Bolus, gebrannte Terra Siena, Steinroth, Steinlila, Braunroth, Mahagoni-Kastanienbraun u. s. w. Diese geringeren Sorten dienen vorzüglich als Anstreichfarben, als Wasser-, Kalk- und Oelfarben; die feineren als Pigmente für Glas- und Porcellanfarben von gelb, roth, braun und lila. Indisch-Roth (*Indian red*), sehr fein zertheiltes, fast lila gefärbtes Eisenroth, dient in England als Zusatz in geringer Menge zu der Buchdruckerschwärze gleichzeitig mit Indig, um die Schönheit der Schwärze des Russes zu erhöhen, auch zum Bestreichen von Streichriemen für Rasirmesser.

Die feinste Sorte zum Poliren wird auf folgende Weise nach Vogel dargestellt: Man versetzt eine kalte concentrirte Lösung von Eisenvitriol so lange mit einer gesättigten Auflösung von Kleesäure als ein reichlicher gelber Niederschlag enteteht, lässt absetzen, giesst die Mutterlauge ab und rührt den Rückstand so oft mit neuen Portionen filtrirten Regenwassers auf, bis dasselbe nicht mehr sauer reagirt. Hierauf sammelt man den Niederschlag auf feinem Leinen, trocknet denselben und erhitzt ihn bis über 200^0 in einem kupfernen Kessel, wo er sich vollständig in das feinste Eisenoxyd verwandelt. — Nach einer älteren Vorschrift calcinirt man krystallisirten reinen Eisenvitriol in einer glasirten Porcellanschale bis er weiss geworden, zerreibt die Masse in einem Porcellanmörser zu feinem Pulver und mengt sie mit einem dem angewandten Vitriol gleichen Gewichte von Kochsalz, welches man vorher durch Auflösen und Filtriren gereinigt, in Porcellanschalen abgedampft und fein gepulvert hat. Das Gemenge wird in einen Porcellantiegel eingetragen, worin man es mindestens eine Stunde lang der Rothglühhitze aussetzt. Der Tiegel muss geräumig seyn, weil die Masse anfangs steigt. Die Hitze darf nicht die Weissgluht erreichen, weil sonst das Roth zu hart und zu krystallinisch wird. Am

Rande des Tiegels pflegen sich etwas grössere Blättchen von Eisenoxyd anzusetzen, die man nach dem Erkalten entfernt. Hierauf löst man das entstandene schwefelsaure Natron in heissem Wasser, kocht das rückständige Eisenoxyd mit verdünnter kaustischer Lauge in einer Porcellanschale und süsst es mit heissem destillirten Wasser vollständig aus. *V.*

Parisit, ein in den Smaragdgruben des Mussothales in Neu-Granada vorkommendes Mineral, welches, nach Bunsen, aus 23,51 Kohlensäure, 60,33 Ceroxydul (nebst Lanthanoxyd und Didymoxyd), 3,17 Kalkerde, 11,51 Fluorcalcium und 2,38 Wasser besteht, ungefähr entsprechend einer Zusammensetzung von $8(RO . CO_2) + 2 CaF + RO . 2 HO$. In Chlorwasserstoffsäure unter Brausen löslich. Bildet doppelt sechsseitige Pyramiden von sehr vollkommner basischer Spaltbarkeit. Specif. Gewicht = 4,35. Glasglänzend. Bräunlich gelb. *Th. S.*

Parmelgelb nennt Herberger den von ihm und früher schon von Schrader dargestellten gelben Farbstoff der *Parmelia parietina*, der der Hauptsache nach jedenfalls Chrysophansäure ist (s. den Art. im Supplement). *Fe.*

Parmelroth ist, nach Herberger, neben Parmelgelb in der *Parmelia parietina* enthalten; beim Extrahiren der Flechte mit Weingeist und Abdampfen der Lösungen bilden sich zuerst röthliche, später mehr gelbliche Kryställchen. Wird die krystallinische Masse mit Wasser ausgekocht, so löst das Parmelroth sich in Wasser, während das Parmelgelb zurückbleibt. Es kann wohl nicht bezweifelt werden, dass das Parmelroth sich gebildet hat aus dem Parmelgelb (Chrysophansäure) durch Zersetzung für sich oder durch Einwirkung von Basen, Ammoniak oder Kalk. Das Parmelroth soll sich in heissem Wasser, in Alkohol und Aether lösen, partiell in Alkalien, in der Hitze wird es zersetzt ohne Bildung von ammoniakalischen Producten (Herberger). *Fe.*

Parthensäure nennt Peretti die Säure, welche sich nach längerem Aufbewahren in dem destillirten Kamillenwasser bildet. Sie soll mit Kalk ein krystallinisches Salz geben. Sonst ist nichts weiter von ihr bekannt. *Wp.*

Partial, von *pars*, hiess bei den Alchemisten der Stein der Weisen, wenn derselbe ein unedles Metall und von diesem nur einen Theil in Gold verwandelte. *Wp.*

Pasta bedeutet so viel als Dickteig oder steifer Teig. In der Pharmacie versteht man unter Pasten gewisse, hauptsächlich als Brustmittel gebräuchliche Arzneikörper, deren Hauptbestandtheile Gummi und Zucker sind, welche in dem Auszuge eines schleimigen oder süssen Vegetabils aufgelöst und dann bis zu einer gewissen Consistenz eingedampft werden, zuweilen mit Zusatz von Firniss und aromatischen Oelen.

Die hannöversche Pharmacopoe giebt zur Bereitung der Althäpasta folgende Vorschrift: 4 Unzen Althäwurzel werden mit 8 Pfund heissem Wasser 24 Stunden in Berührung gelassen. In dem klar abgeseihten Aufgusse löst man reines arabisches Gummi und Raffinade,

von jedem 2 Pfund und verdampft die geklärte Lösung bei gelinder Wärme in einem zinnernen Kessel unter fortwährendem Umrühren bis zur Honigconsistenz. Alsdann nimmt man die Masse vom Feuer, agitirt dieselbe stark, wodurch sie weiss wird und setzt das zu Schaum geschlagene Eiweiss von zwölf Eiern nebst 2 Unzen Orangenblüthwasser hinzu. Hierauf bringt man sie nochmals kurze Zeit zu Feuer und vertheilt sie dann in Papierkapseln, worin man sie im Trockenschranke völlig austrocknen lässt. Nach anderen Vorschriften bleibt das Althäinfusum ganz weg. Müller empfiehlt folgende Methode: 2 Pfund Gummi und eben so viel Raffinade werden kalt in 6 Pfund Wasser gelöst. Die klare Lösung dampft man in einem tarirten Kessel auf 6 Pfund ein und setzt das zu steifem Schaum geschlagene Weisse von 30 Eiern hinzu. Hierauf wird das Ganze unter stetem, starkem Umrühren über gelindem Feuer bis zu 5 Pfund 10 Unzen eingedickt, mit etwas Orangenblüthölzucker versetzt und, in Papierkapseln vertheilt, im Trockenschranke völlig trocken gemacht. Man erhält $3^3/_4$ Pfund trockene Pasta.

Das Austrocknen muss rasch geschehen, weil sich sonst unterhalb eine dichte, zähe Schicht von Gummi bildet. Die Temperatur darf aber auch nicht zu hoch seyn, weil dadurch die Pasta gelb wird.

Die Süssholzpasta, *Pasta liquiritiae s. gummosa*, wird nach der hannoverschen Pharmacopoe folgendermaassen bereitet: 4 Unzen geschnittene und geschälte Süssholzwurzel werden eine Nacht hindurch mit 8 Pfund heissem Wasser macerirt. In dem klaren Aufgusse löst man $2^1/_2$ Pfund reines Gummi und $1^1/_2$ Pfund Raffinade und dampft die Lösung bei gelindem Feuer und ohne zu rühren so weit ein, bis ein auf eine kalte Glasplatte gebrachter Tropfen gallertartig erstarrt. Alsdann nimmt man das auf der Oberfläche entstandene Häutchen ab, giesst die Masse in verzinnte Chocoladeformen, die mit Mandelöl ausgestrichen sind und lässt dann bei gelinder Wärme so weit austrocknen, bis sie sich in Streifen schneiden lässt, welche in wohl verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden müssen, weil sie sonst klebrig und undurchsichtig werden. Nach Voigt löst man gleiche Theile Zucker und Gummi in Wasser und zwar jedes für sich, klärt die Lösungen durch Aufkochen, setzt das geeignete Verhältniss von Süssholzextract hinzu und dampft bis zur gehörigen Consistenz ein. Die Kapseln werden mit Cacaobutter ausgestrichen.

Eine undurchsichtig und feucht gewordene Pasta reparirt man dadurch, dass man sie in ein wenig Wasser zergehen lässt und dann von Neuem eintrocknet.

Die sogenannte *Pâte pectorale* von Georgé soll man, nach Ohme, so bereiten: 1 Unze Süssholz wird mit 8 Unzen Wasser kalt infundirt. In dem filtrirten Aufgusse löst man 16 Unzen Raffinade und eben so viel Gummi, setzt das zu Schaum geschlagene Eiweiss von 12 Eiern und 1 Unze Curcumätinctur hinzu und verdunstet im Wasserbade, bis die Masse sich mit einem Mangelholz auf einer Kupferplatte ausrollen lässt.

Eine Pasta aus isländischem Moos erhält man, nach Hoffmann, in folgender Weise: 2 Unzen isländisches Moos werden mit 32 Unzen Wasser auf 16 Unzen eingekocht. In dem Decocte löst man 1 Unze Gummi und nachdem dasselbe im Wasserbade bis zur Honigdicke ge-

bracht worden, setzt man 4 Unzen Raffinade hinzu. Das Austrocknen geschieht in Papierkapseln. *Wp.*

Pastillen, Diminutiv von Pasta, soviel als aus Teig geformte Brötchen. Man versteht darunter kleine, runde, platte Scheiben, denen gewöhnlich auf einer Seite ein Stempel aufgedrückt ist und deren Masse aus Zucker besteht, welcher unter Zusatz gewisser Pulver, als Schwefel, Süssholz, Wurmsamen, Santonin, Calomel u. a. mit Traganthschleim zu einem bildsamen Teige geknetet ist. Aus diesem formt man auf der Pillenmaschine entweder Kügelchen nach Art der Pillen, die mit dem Stempel plattgedrückt werden, oder man rollt das Ganze mit dem Mangelholze zu einem platten Kuchen aus, aus welchem die Scheibchen mittelst einer Trichterröhre ausgestochen werden. *Wp.*

Pastinacin nennt Wittstein [1]) einen eigenthümlichen Stoff aus dem Pastinaksamen, der zu den flüchtigen Alkaloiden zu gehören scheint. Der Samen wurde zerquetscht und mit verdünnter Kalilauge der Destillation unterworfen. Auf dem zuerst Uebergehenden sonderte sich etwas flüchtiges Oel ab, die wässerige Flüssigkeit reagirte stark alkalisch. Sie wurde mit Schwefelsäure neutralisirt, zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit Aetherweingeist geschüttelt, welcher schwefelsaures Ammoniak hinterliess und die fragliche Substanz in Verbindung mit Schwefelsäure auflöste. Die Auflösung wurde zur Syrupsconsistenz eingedampft und dann mit der Hälfte ihres Gewichts Kalilauge in einer geräumigen Retorte der Destillation unterworfen. Das Destillat war farblos, besass einen laugenhaft urinösen Geruch und einen unbedeutenden, kaum scharfen, an die Samen erinnernden Geschmack. Es reagirte stark alkalisch. Mit Schwefelsäure neutralisirt gab es bei langsamer Verdunstung einzelne feine Nadeln, welche, mit Kalilauge versetzt, sogleich den eigenthümlichen Geruch des Destillats entwickelten. Weitere Versuche wurden nicht angestellt. *Wp.*

Pastoharz oder Firniss von Pasto. Diese Substanz kommt aus Südamerika, woselbst sie die Indianer von Pasto, nach Boussingault, zum Ueberfirnissen von Holzarbeiten benutzen. Von ihrer Abstammung weiss man nichts. Zusammensetzung = $C_{20}H_8O_4$ [2]).

Das Pastoharz bildet eine zähe Masse, die sich zu dünnen, stark anklebenden Häutchen ausdehnen lässt, welche allmälig erhärten, ohne dabei spröde zu werden. Es ist geruch- und geschmacklos, im Bruche glasartig, schwerer als Wasser. Ueber + 100° erhitzt, wird es elastisch wie Kautschuk und entzündet sich, mit russender Flamme verbrennend. Aether und Alkohol ziehen ein wenig grünes Harz aus und hinterlassen eine stark aufgequollene Masse, die in Kalilauge völlig löslich ist. Terpentinöl zeigt keine Wirkung auf das Pastoharz, concentrirte Schwefelsäure löst es ohne Zersetzung auf. *Wp.*

Patchouly, nach Martius eigentlich Puchupat oder Patscha-Pat, ist das Kraut von *Pogostemon Patchouly Pellétier*, einer auf den ostindischen Inseln einheimischen Labiate, welches wegen seines durchdringenden Geruchs, ähnlich dem des *Chenopodium anthelminticum*, zur Abwehr von Insecten aus Pelzwerk, aber auch zur Parfümerie benutzt

[1]) Buchn. Repert. XVIII. S. 15.
[2]) Annal. de Chem. et de phys. LVI, 217. Journ. für prakt. Chemie III, 325.

wird. Bei der Destillation liefert es etwa 2 Procent eines grünlichgelben, ätherischen Oels von der Consistenz des Baumöls. Ausserdem enthält es Gerbstoff und ein grünes, riechendes Harz. *Wp.*

Patina, antike Patina, *Patina antique* oder *Patina verte* wird der grüne oder blaugrüne sehr feste Ueberzug von basisch-kohlensaurem Kupferoxyd (von der Zusammensetzung des Malachits: $CuO.CO_2 + CuO.HO$) genannt, der sich auf Kupfer oder Bronze bildet, die längere Zeit der feuchten Luft ausgesetzt oder die eine Reihe von Jahren unter der Erde begraben waren. Dieser Ueberzug gewährt der der Luft ausgesetzten Bronze einen Schutz gegen die weitere Oxydation durch die Einwirkung der Atmosphärilien, zu gleicher Zeit wird diese Patina als ein Zeichen des höheren Alters der Bronze angenommen. Deshalb und wegen des schönen, eigenthümlichen Ansehens dieses gleichmässigen dünnen Ueberzugs hat man sich vielfach bemüht, die Bildung einer solchen dünnen Oxydschicht in kurzer Zeit zu veranlassen; es ist natürlich nichts leichter, als einen Rostüberzug auf Kupfer oder Bronzen hervorzubringen; die Gegenwart von Säuren, von manchen Salzen, von vielen Fetten begünstigen das Rosten, also die Bildung des grünen Ueberzugs. Es kommt vorzugsweise darauf an, dass der Ueberzug die passende Farbe und die nöthige Gleichheit erhält und fest anhaftet; es handelt sich daher weniger um die Bestandtheile der verschiedenen Flüssigkeiten (wenn diese auch nicht ganz gleichgültig sind), mit welchen man die Bronzen anstreicht, um die Bildung von Patina zu veranlassen, als darum, dass die Flüssigkeiten die gehörige Verdünnung haben und allmälig und gleichmässig aufgetragen werden. Man bedient sich hauptsächlich des Essigs, des salpetersauren Kupferoxyds, des Salmiaks, des Sauerkleesalzes und ähnlicher Verbindungen. Von den vielen Vorschriften, welche zu solchen Flüssigkeiten in den Lehrbüchern der technischen Chemie sich finden, mögen hier einige angeführt werden. 1 Loth Salmiak, 1 Loth Sauerkleesalz werden in 55 Loth destillirtem Essig gelöst. Oder man löst 1 Salmiak, 3 Kochsalz, 3 Weinstein in 12 Thln. Wasser und setzt 8 Thle. verdünnter salpetersaurer Kupferoxydlösung hinzu. Oder man wendet eine Lösung von Kupfer in Salpetersäure an, die mit Wasser gehörig verdünnt und mit etwas Salmiak versetzt ist. Hoffmann giebt folgendes Verfahren an: er betupft die Bronzegegenstände mittelst eines Pinsels mit einer verdünnten Lösung von salpetersaurem Kupferoxyd, welche sehr wenig Kochsalz enthält; die Gegenstände werden dann abgebürstet und nun mit einer Lösung von 1 Thl. Kleesalz und $4^1/_2$ Thln. Salmiak in $94^1/_2$ Thln. Essig gleichfalls betupft und wieder abgebürstet. Nachdem diese Operation öfter wiederholt ist, hat der Gegenstand nach acht Tagen eine chromgrünbraune Farbe angenommen und in den Vertiefungen hat sich eine blaugrüne, sehr festsitzende Patina gebildet.

Elsner[1]) schlägt zur Bildung der Patina folgendes Verfahren vor: ein mit Kochsalzlösung gefülltes Gefäss wird über dieser Flüssigkeit mit Kohlensäuregas fast vollständig gefüllt, so dass noch etwas Salzlösung zurückbleibt; der gut gereinigte Gegenstand wird,

[1]) Polytechn. Journ. von Dingler. XCIII, S. 390.

nachdem er schnell in einen verdünnten Essig getaucht ist, sogleich in diesen Raum gebracht. Bei kleineren Gegenständen kann man Glasgefässe, für grössere ausgekittete oder mit Blei ausgeschlagene Holzgefässe nehmen. In einigen Wochen bildet sich ein Ueberzug von Patina.

Um einen dauerhaften und fest anhaftenden Patinaüberzug zu erhalten, ist es jedenfalls nothwendig, dass dieser Rost sich nicht zu schnell erzeuge, nur bei langsamer Bildung kann er fest genug anhaften, um nicht vom Regen z. B. abgewaschen zu werden. Diese langsame Bildung und grössere Dichtigkeit bedingt auch wohl die schöne eigenthümliche blaugrüne Farbe. *Fe.*

Pech, von *pix*, *πίσσα*, *πίττα*, nennt man verschiedene, von Coniferen, namentlich den Geschlechtern *Pinus*, *Picea* und *Abies* gewonnene harzige Producte.

Das sogenannte Burgunderpech ist das Harz von *Picea vulgaris*, nachdem es unter öfterem Zusatz von ein wenig Wasser längere Zeit geschmolzen und dadurch grösstentheils von anhängendem ätherischen Oele befreit worden. Es ist gelblich weiss, undurchsichtig, hart und spröde und riecht etwas nach Terpentinöl.

Durch eine Art trockener Destillation oder Schwelung erhält man aus den Wurzeln und anderen Abfällen von Abietineen im Anfange der Operation den sogenannten weissen Theer, *Pix liquida alba*, welcher bei der Destillation mit Wasser ätherisches Oel und als Rückstand das sogenannte weisse Pech, *Pix alba*, liefert, das jedoch nur im Gegensatze zu dem schwarzen Pech so heisst, da es nicht weiss, sondern gelbbraun ist.

Im weiteren Verlauf der Schwelung bekommt man den bekannten schwarzen Theer, *Pix liquida atra*, welcher mit Wasser destillirt das Pechöl, *Oleum picis*, liefert und einen schwarzen Rückstand lässt, der den Namen Schiffspech, *Pix navalis*, *Pix nigra*, führt. Er ist schwarz, in der Kälte spröde, erweicht aber schon in der Hand und riecht unangenehm brenzlich. Es ist löslich in Alkohol, ätzenden und kohlensauren Alkalien.

Aus dem schwarzen Theer erhält man durch Schütteln mit Wasser das Theerwasser, *Aqua picis*, eine gelbliche Auflösung von Stoffen, die durch den Schwelungsprocess gebildet sind.

Was die chemische Constitution der verschiedenen Pech- und Theerarten anbetrifft, so sind darüber die einschlagenden Artikel Fichten- oder Pinus-Harz, Fichtenöl, Colophon, Leinöl u. s. w. nachzulesen. *Wp.*

Pechblende s. Uranpecherz.

Pecheisenerz s. Brauneisenstein, Bd. I, S. 930.

Pechkohle s. Braunkohle Bd. I, S. 931.

Pechöl, *Oleum picis*, s. Pech.

Pechstein, Retinit (in Bezug auf sein pech- oder harzähnliches Ansehn), ein eigenthümliches Mineral vulcanischer Bildung.

Erst zu Ende des vorigen Jahrhunderts[1]) wurde man auf dasselbe aufmerksam; später ist es der Gegenstand mehrfacher mineralogischer und geognostischer Beobachtungen geworden.

Der Pechstein in seiner reinsten Beschaffenheit, als einfaches und selbstständiges Mineral, bildet harz- bis fast glasglänzende derbe Massen von muschligem bis unebenem Bruch, einer Härte zwischen Apatit und Feldspath, verschiedenem Grade der Pellucidität (durchscheinend bis halbdurchsichtig) und sehr verschiedener Färbung. Specif. Gew. = 2,2 (2,1 — 2,3). Er befindet sich, gleich dem Opal und anderen glasigen Massen, in einem vollkommen amorphen Zustande, wovon man sich bei einer mikroskopischen Prüfung desselben im polarisirten Lichte leicht überzeugt. Nach ihrer Farbe lassen sich drei Hauptarten von Pechsteinen unterscheiden: grüne, rothe und schwarze. Die ersteren beiden treten in zahlreichen Nüancen auf: lauch-, oliven- bis schwärzlich grün, grünlich grau und grünlich schwarz — rothbraun, braunroth, leberbraun, gelbbraun bis bräunlich gelb und wachsgelb. Die schwarzen Pechsteine haben dieselbe dunkelschwarze Färbung wie der Obsidian. In der durch ein ausgezeichnetes Pechstein-Vorkommen geognostisch berühmten Meissener Gegend (Triebischthal) finden sich alle diese verschieden gefärbten Varietäten. Hier und an anderen Localitäten kommen mitunter noch andere Nüancen (z. B. bläulich grau, wie namentlich bei einigen schottischen Pechsteinen) und auch wohl mehrere Farben dicht nebeneinander vor. Solche bunte Pechsteine haben theils eine gefleckte, gestreifte oder gewolkte Farbenmischung. Doch scheinen hierbei die nebeneinander auftretenden Nüancen stets nur zu einer der oben zuerst genannten zwei Hauptfarben zu gehören. Im Triebischthale findet sich ein roth und gelb gestreifter Pechstein. Die rothen Pechsteine sind wahrscheinlich nichts als durch Oxydation ihres Eisenoxydul-Gehaltes veränderte grüne; und die schwarzen Pechsteine können, wegen ihrer von der der grünen nicht wesentlich abweichenden chemischen Beschaffenheit — zum Theil wenigstens — als sehr dunkel gefärbte Arten der letzteren betrachtet werden.

Mit der Untersuchung der chemischen Zusammensetzung der Pechsteine haben sich mehrere Chemiker beschäftigt; doch sind diese Untersuchungen grossentheils älteren Datums, weshalb den Resultaten derselben nur eine mehr oder weniger annähernde Richtigkeit beizulegen seyn dürfte. Die folgende Zusammenstellung enthält, soweit es sich ermitteln liess, sämmtliche bisher veröffentlichte Pechstein-Analysen, mit Hinweglassung einiger der ältesten, welche zu sehr den Stempel der Mangelhaftigkeit an sich tragen.

---

[1]) Im Wittenberger Wochenblatt des Jahres 1769 (Stück 11, Seite 83 und Stück 52, Seite 427 — 428) finden sich die ersten Notizen über den Sächsischen Pechstein. Einen vollständigen Litteratur-Nachweis aller bis zum Jahre 1828 hierüber erschienenen Arbeiten giebt Freiesleben in seinem Magazin für die Oryktographie von Sachsen, Heft 3, S. 95 — 98.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
Kieselerde . . .	63,50	72,80	73,00	73,00	73,10	75,60	75,64
Thonerde	12,74	11,50	14,50	10,84	13,56	11,60	10,64
Eisenoxyd . . .	—	—	1,00	1,90	—	1,20	1,36
Eisenoxydul . .	3,80	3,03	—	—	0,86	—	—
Manganoxydul .	—	—	0,10	—	—	Spur	4,00
Kalkerde	4,46	1,12	1,00	1,14	1,48	1,35	2,50
Talkerde . . .	—	—	—	—	—	0,69	0,71
Kali	—	—	—	—	—	2,77	3,30
Natron	6,22	2,86	1,75	1,48	6,32		
Wasser	8,00	8,50[1]	8,50	9,40	4,72	4,73	0,25
	98,72	99,81	99,85	97,76	100,04	97,94[2]	98,40

(1) Pechstein von der schottischen Insel Arran, nach Thomson[3]. (2) Olivengrüner Pechstein von Newry in Irland, nach Knox[4]. (3) Pechstein aus dem Triebischthale bei Meissen, nach Klaproth[5]. (4) Desgleichen, nach Du Menil[6]. (5) Desgleichen, nach Thomson. (6) Licht haarbrauner Pechstein von ebendaher, nach Erdmann[7]. (7) Schwarzer, obsidianähnlicher Pechstein von Braunsdorf (Grumbach) bei Tharandt, nach Demselben.

Die zum Theil beträchtlichen Abweichungen, welche zwischen diesen Analysen stattfinden, haben ihren Grund wohl nicht bloss in der Unvollkommenheit der älteren analytischen Methode und in einer verschiedenen Zusammensetzung der Pechsteine verschiedener Fundstätten, sondern theilweise auch wohl darin, dass nicht immer vollkommen frische und reine Stücke zur Untersuchung ausgewählt wurden. Selbst der stellenweise von ausgezeichneter Reinheit vorkommende Meissener Pechstein bedarf einer sorgfältigen Prüfung vor seiner Anwendung zur Analyse. Nur die stark durchscheinenden — in dünnen Splittern fast durchsichtigen — harz- bis glasglänzenden Stücke, welche sich frei von Sprüngen und trüben Stellen zeigen, sind hierzu brauchbar. Besonders der rothe Pechstein pflegt voller feiner Sprünge und Adern zu seyn, in welchem sich Eisenoxyd und andere mechanisch eingemengte Substanzen finden. Von der versäumten Beachtung solchen und ähnlicher Vorsichtsmaassregeln rührt vielleicht die eigenthümliche Angabe von Knox her, dass er aus dem Pechstein von Newry in Irland etwa 3 Proc. eines eigenthümlichen organischen Stoffes erhalten habe, welchen er mit einer Auflösung von Nicotin in Steinöl vergleicht. Dieser Stoff wurde bei der Erhitzung jenes Pechsteins bis zur Weissgluth in einer Glasretorte (ebensowohl wie in einer eisernen Röhre) als Destillations-Product erhalten und bildete eine weingelbe, auf Wasser schwimmende Flüssigkeit vom Geruche des Tabackschmirgels, leicht entzündbar und beim Verbrennen ähnlich wie Steinöl riechend. Ausserdem entwickelten sich bei dieser Destillation Wasser, Kohlensäure,

[1]) Nebst Bitumen.

[2]) In Rammelsberg's Handwörterbuch und in mehreren mineralogischen Hand- und Lehrbüchern ist die Summe der Bestandtheile = 103,94 angegeben, was auf einem Irrthume beruht, indem statt 0,69 Talkerde gesetzt wurde 6,69 Talkerde.

[3]) Outlines of Mineralogy I, 392. Auch in Bezug auf die Analyse (5).

[4]) Edinb. Journ. of Science XIV, 382. Berz. Jahresb. IV, 167. Annal. de chim. et de phys. XXII, 44 (1823).

[5]) Beiträge III, 257. — [6]) Schweigg. Journ. XXVI, 387.

[7]) Journ. f. techn. u. ökonom. Chem. XV. 32 — 42 (1832). v. Leonhard u. Bronn's Jahrb. 1837, S. 195. Auch in Bezug auf die Analyse (7).

Wasserstoff und Kohlenoxyd. Die Entweichung dieser Gasarten wies Knox jedoch nur bei der Destillation in einer eisernen Röhre nach. Dass es mit diesem irländischen Pechsteine eine besondere Bewandtniss gehabt haben müsse, geht daraus hervor, dass derselbe, nach Knox, im frischen Zustande einen eigenthümlichen ölartigen Geruch besass, und sich in dem geheizten Raume eines Laboratoriums nach einigen Tagen in ein Haufwerk rhomboidaler Bruchstücke umwandelte. Jedoch behauptet Knox[1]) jenen mystischen Stoff auch in dem — die eben angeführten Eigenschaften nicht besitzenden — Pechstein von Arran (2 Proc.), in dem Perlstein von Tokay, sowie in mehreren anderen, namentlich basaltischen und dioritischen Gesteinen (bis zu 1,75 Proc., im Mandelstein der Disco-Insel sogar 3,1 Proc.) gefunden zu haben. Wenn es nun auch keinesweges unmöglich ist, dass in den genannten Gebirgsarten Reste organischer Substanzen vorkommen, so bedürfen die specielleren Angaben von Knox jedenfalls sehr der Bestätigung. Ficinus[2]) ward durch dieselben veranlasst, einen schwarzen Pechstein der Meissener Gegend auf das Knox'sche Bitumen zu untersuchen. Bei der Erhitzung von 2 Unzen dieses Pechsteins in einer thonbeschlagenen Glasretorte erhielt derselbe 1 Quentchen (also ungefähr 6 Proc.) eines gelbbräunlichen, empyreumatisch riechenden, etwas ammoniakalischen Wassers, aber keine Spur jenes flüchtigen naphthaähnlichen Oeles. Ein gleiches Verhalten zeigen die grünen und rothen Pechsteine von Meissen. Es entweicht wesentlich nur Wasser aus ihnen, allein dies Wasser enthält kleine Mengen von Destillationsproducten irgend einer organischen (animalischen) Substanz und zugleich deutliche Spuren von Salzsäure. Ob diese organischen Reste einen ursprünglichen oder einen später hinzugekommenen Gemengtheil des Pechsteins bilden, ist natürlich eine für sich bestehende Frage; um so mehr, da es bis jetzt nicht einmal ausgemacht ist, ob die geringe Menge jenes organischen Stoffes auch in den reinsten Pechsteinstücken oder nur in den unreineren, mehr oder weniger mit Sprüngen erfüllten Arten vorkommt.

Dass der Pechstein in seiner reinsten Gestalt ein wasserhaltiges Silicat von einer bestimmten Zusammensetzung sey, liess sich aus den vorhandenen Analysen nicht mit Sicherheit entnehmen. Um diesen Zweifel zu heben, wurden im Laboratorium der Bergakademie zu Freiberg mehrere Analysen Meissener Pechsteine vorgenommen, welche zu folgenden Resultaten führten.

Grüner Pechstein.

	8.	9.	10.
Kieselerde	73,06	72,79	73,12
Thonerde	12,03	11,61	12,22
Eisenoxydul	0,91	0,60	0,56
Manganoxydul	0,23	0,46	0,07
Kalkerde	0,74	0,94	0,89
Talkerde	0,55	1,01	0,23
Kali	1,12	1,09	1,15
Natron	5,72	6,03	5,44
Wasser	6,37	6,15	6,03
	100,73	100,68	99,71

[1]) Annal. de chim. et de phys. XXV, 178.
[2]) Schweigg. Jahrb. d. Chem. u. Phys. VII, 435 (1823).

Rother Pechstein.

	11.	12.	13.
Kieselerde	72,91	72,73	73,24
Thonerde	11,77	11,75	11,57
Eisenoxyd [1])	1,10	1,00	1,22
Manganoxydul	0,07	Spur	Spur
Kalkerde	1,23	1,26	1,34
Talkerde	0,41	0,35	0,45
Kali	3,22	3,22	3,22
Natron	3,03	3,03	3,03
Wasser	5,32	5,15	6,25
	99,06	98,49	100,32.

Schwarzer Pechstein.

	14.
Kieselerde	72,99
Thonerde	12,34
Eisenoxydul	1,27
Kalkerde	Spur
Kali	0,52
Natron	7,11
Wasser	5,50
	99,73.

(8) Durchschnitts-Resultat von 8 verschiedenen Analysen. (9) Analyse von Emilio Huelin. (10) Analyse von Julius Weisbach. (11) Durchschnitts-Resultat von 5 verschiedenen Analysen. (12) Analyse von Ehrich, dessen Alkalibestimmung auch in 11. und 13. angenommen worden ist. (13) Analyse von v. Schwarz. (14) Analyse des obsidianähnlichen Pechsteins von Spechtshausen, von Robert Richter.

Die aus diesen Analysen sich ergebenden Sauerstoff-Verhältnisse sind:

Grüner Pechstein.

	SiO_3	Al_2O_3	RO	HO
(8) =	37,93 :	5,62 :	2,33 :	5,66
(9) =	37,79 :	5,43 :	2,34 :	5,47
(10) =	38,01 :	5,71 :	2,01 :	5,36

Rother Pechstein.

	SiO_3	Al_2O_3	RO	HO
(11) =	37,85 :	5,83 :	1,86 :	4,73
(12) =	37,76 :	5,49 :	1,83 :	4,58
(13) =	38,02 :	5,73 :	1,89 :	5,55

Schwarzer Pechstein.

	SiO_3	Al_2O_3	RO	HO
(14) =	2790 :	5,77 :	2,18 :	4,89

[1]) Zum Theil, vielleicht grösstentheils, nur mechanisch beigemengt. Beim Aufschliessen mit Flusssäure bleibt dieses Eisenoxyd als rothes Pulver zurück.

Aus der Vergleichung der Sauerstoff-Verhältnisse des grünen Pechsteins mit denen des rothen ergiebt sich zunächst eine Bestätigung der oben geäusserten Ansicht, dass die rothen Pechsteine wohl nichts anderes seyen, als etwas veränderte grüne. Auch der schwarze Pechstein stimmt in seinem Sauerstoff-Verhältnisse sehr nahe mit dem grünen überein. Bei dem Versuch, eine chemische Formel für den Pechstein zu entwerfen, findet man, dass die sämmtlichen Sauerstoff-Verhältnisse einer Proportion von 21 : 3 : 1 : 3 sehr nahe kommen, welches einem berechneten Sauerstoff-Verhältniss von

$$\begin{array}{cccc} SiO_3 & Al_2O_3 & RO & \text{H}O \\ 38{,}00 : & 5{,}43 : & 1{,}81 : & 5{,}43 \end{array}$$

entspricht, und uns zur Atomen-Proportion

$$SiO_3 \,.\, R_2O_3 : RO : \text{H}O = 7 : 1 : 1 : 3$$

führt. Die Formel, welche sich hieraus bilden lässt, wenn wir uns hierbei zunächst an die Principien der älteren Theorie halten, kann eine dreifache Gestalt annehmen, nämlich:

$$RO \,.\, 4\,SiO_3 + R_2O_3 \,.\, 3\,SiO_3 + 3\,\text{H}O$$

oder $$RO \,.\, 3\,SiO_3 + R_2O_3 \,.\, 4\,SiO_3 + 3\,\text{H}O$$

oder $$RO \,.\, SiO_3 + R_2O_3 \,.\, 3\,SiO_3 + 3\,SiO_3 \,.\, \text{H}O$$

Der erste dieser Ausdrücke ist, wegen seines ausserordentlich hohen Kieselerdegehaltes im ersten Gliede, höchst unwahrscheinlich, und auch der zweite derselben dürfte wenig Ansprüche auf Annehmbarkeit haben. In dem dritten Ausdrucke erhalten wir ein interessantes Bild von der chemischen Zusammensetzung des Pechsteins, indem er uns dieses Mineral als einen (Albit-) Feldspath darstellt, welcher mit einer bestimmten Menge — 3 Atomen — eines Kieselsäure-Hydrates von der Form $SiO_3 \,.\, \text{H}O$ verbunden ist. Inzwischen fehlt es für eine solche Verbindung bis jetzt gänzlich an Analogien.

Betrachten wir dagegen das Wasser als eine Base, von welcher je 3 Atome die Rolle einer Base RO spielen, so resultirt für den Pechstein die Formel

$$RO \,.\, 2\,SiO_3 + (\text{H}O) \,.\, 2\,SiO_3 + R_2O_3 \,.\, 3\,SiO_3$$

welche man — unter der Voraussetzung, dass jene Base ($\text{H}O$), wie in so vielen anderen Silicaten, auch im Pechstein homöomorph mit NaO, KO, CaO, FeO und MgO auftritt — noch einfacher schreiben kann

$$\underset{(a + b)}{2\,(RO)} \,.\, 2\,SiO_3 + R_2O_3 \,.\, 3\,SiO_3$$

Die Möglichkeit eines Silicates dieser Art wird durch mehrfache, ganz ähnliche Zusammensetzungen anderer kieselsäurereichen Mineralien, wie z. B. Neurolith[1]), Kastor, verbürgt. Ob diese Formel, ausser dem Meissener Pechsteine, auch noch anderen Pechsteinen zukommt, kann nur durch künftige genaue Untersuchungen entschieden werden. Die bis jetzt vorliegenden Daten scheinen zu beweisen — wie sich dies auch noch aus einigen weiter unten angeführten Thatsachen ergiebt —, dass alle Pechsteine und pechsteinartigen Mineralien eine sehr ähnliche Zusammensetzung haben.

Der Pechstein als Gebirgsart findet sich entweder — wie z. B. im Triebischthale bei Meissen, in einigen Gegenden Schottlands,

[1]) Man sehe Bd. 5, S. 533 dieses Wörterbuchs.

Ungarns u. s. w. — zum Theil als fast reiner Pechstein, oder mehr oder weniger verunreinigt durch fremde Mineraleinschlüsse, wie namentlich glasigen Feldspath (Rhyakolith?), Glimmer und Quarz, durch welche er mitunter als Pechstein-Porphyr auftritt. In der Tharandter Gegend (Spechtshausen, Braunsdorf, Waldhäuser), im Triebischthal[1]), bei Lommatzsch[2]) und bei Zwickau[3]) schliesst er Porphyrkugeln ein. Dieselben bestehen aus einem gewöhnlich quarzhaltigen und sehr dichten Feldsteinporphyr, und werden in sehr verschiedener Häufigkeit und Grösse — von Erbsengrösse bis zu gegen 10 Fuss Durchmesser — angetroffen. Der schwarze Pechstein-Porphyr von Spechtshausen erhält durch das Auftreten äusserst zahlreicher, derartiger kleinerer Kugeln und rundlicher Brocken, welche mit einer Einfassung von rothem Eisenoxyd umgeben zu seyn pflegen, ein höchst eigenthümliches Ansehn. Nach einer Analyse Erdmann's[4]) bestehen diese sphäroïdischen Fragmente, welche man früher für ein besonderes, dem Sphärolith des Perlsteins ähnliches Mineral hielt, aus 68,53 Kieselerde, 11,00 Thonerde, 4,00 Eisenoxyd, 8,33 Kalkerde, 3,40 Natron und Kali, 1,30 Talkerde, 2,30 Manganoxydul und 0,30 Wasser (99,16), was der Zusammensetzung eines Feldstein- oder Eurit-Porphyrs ganz entsprechen dürfte. In einigen sächsischen Pechsteinen wurden auch mehr oder weniger scharfkantige und veränderte Bruchstücke von Porphyr, Thonschiefer, Glimmerschiefer und Gneus beobachtet. Ferner enthält der Zwickauer Pechstein nicht selten Kugeln von Chalcedon (in denen mitunter auch Hornstein, Opal, Amethyst und Karneol auftreten), sowie in anderen Pechsteinen zuweilen Chalcedonadern angetroffen werden. Besonders ausgezeichnet ist der Zwickauer Pechstein durch das ziemlich häufige Vorkommen von Pflanzenresten in demselben, welche als sogenannte mineralische (faserige) Holzkohle darin eingemengt sind[5]).

In Betreff ihrer geologischen Bildungsart haben wir die Pechsteine oben bereits anticipirend als vulcanische Producte bezeichnet. Wenn auch die geognostischen Verhältnisse im Allgemeinen zu einer solchen Annahme berechtigen dürften, so erhalten wir dadurch doch noch keine näheren Aufschlüsse über die specielle Pechstein-Genesis. Zunächst stellt sich uns hierbei die anscheinend paradoxe Thatsache entgegen, dass ein vulcanisches, glasig-schlackenartiges Product wie der Pechstein, einen so beträchtlichen Gehalt an chemisch gebundenem Wasser besitzt. Obgleich, wie neuere Beobachtungen immer entschiedener herausstellen, alle geschmolzenen vulcanischen Massen mit einem grösseren oder geringeren Wassergehalte aus den Kratern hervorgehen, und diesen Wassergehalt theilweise auch während und nach der Erstarrung behalten, so bleibt doch ein so wasserreiches vulcanisches Gebilde von dem Charakter des Pechsteins gleichwohl eine auffallende Erscheinung. Indem wir uns nach analogen Erschei-

---

[1]) Cotta, Geognostische Wanderungen, Bd. I. S. 40 u. S. 105.

[2]) Naumann, Erläuterungen zur geognostischen Charte des Königreichs Sachsen, Heft 5, S. 196 (Wachtnitz).

[3]) v. Gutbier, Geognostische Beschreibung des Zwickauer Schwarzkohlengebirges, S. 94.

[4]) Siehe die oben citirte Abhandlung.

[5]) v. Gutbier, l. c. S. 96.

nungen umsehen, werden wir an die Palagonite erinnert. Können die Pechsteine nicht eine ähnliche Entstehung wie die Palagonite haben? Diese Frage kann nicht entschieden werden, ohne dass wir die betreffenden geognostischen Verhältnisse dabei zu Rathe ziehen, und das Urtheil der Geognosten hören.

Nach Naumann, Cotta u. And. steht es fest, dass das Auftreten der Pechsteine Sachsens vorzugsweise an gewisse Porphyrdistricte geknüpft ist. Ein Gleiches oder Aehnliches gilt von Pechsteinen anderer Länder, wie z. B., nach Jameson[1]), vom Pechsteine der Insel Arran, Egg u. s. w. Der letztgenannte Forscher betrachtet den schwarzen, obsidianähnlichen Pechstein als eine besondere Art, welche ebenso an den Basalt geknüpft zu seyn scheint, wie der gewöhnliche (grüne) Pechstein an den Porphyr. Auch der schwarze Pechstein von Spechtshausen kommt in der Nähe von Basalt vor. In der Meissener Gegend wird der Pechstein, nach Naumann, an mehreren Orten in eigenthümlicher Verbindung mit dem Pechthonstein, einer geschichteten Gebirgsart, angetroffen. Dieses Gestein ist, gleich anderen sogenannten Thonsteinen, als eine vulcanische Tuffbildung zu betrachten, welche zur Zeit der betreffenden Porphyr-Eruption stattfand. Es ist nun hierbei zu berücksichtigen: 1. dass Pechstein und jener Thonstein stellenweise vollkommen in einander übergehen; 2. dass es Schichtsysteme giebt, bei welchen dieser Uebergang von den oberen Schichten (Pechstein) nach den unteren (Thonstein) verfolgt werden kann; 3. dass der Pechstein mitunter in schichtenähnlichen Bänken auftritt; 4. dass derselbe, wie oben erwähnt, an mehreren Orten Kugeln und rundliche Fragmente von Porphyr in sich schliesst, welche ganz an die Bomben und Lapilli der Vulcane erinnern und auch für die Palagonite charakteristisch sind; 5. dass in allen Pechsteinen Sachsens und anderer Länder Spuren von organischen Substanzen, im Zwickauer Pechsteine sogar deutliche vegetabilische Reste, in Faserkohle umgewandelt, vorkommen. Ferner beobachtete Jameson auf Arran einige lagerförmige Pechsteinpartieen zwischen rothem Sandstein und Grünstein.

Wenn nun einerseits aus allen diesen Thatsachen hervorzugehen scheint, dass der Pechstein ein durch vulcanische Einwirkung submarin umgewandelter Tuff sey, so stehen dieser Ansicht andererseits folgende, ebenfalls nicht zu vernachlässigende Thatsachen entgegen. In Bezug auf den Meissener Pechstein hat Naumann nachgewiesen, dass derselbe nicht sowohl in plattenförmigen, sondern auch in stock- und gangförmigen Massen auftritt. Auf der Insel Arran beobachtete Jameson zahlreiche Pechsteingänge, bis zu 12 Fuss Mächtigkeit, im rothen Sandstein, und einen 2 Fuss mächtigen derartigen Gang im Granit, in welchem letzteren der Pechstein säulenförmig abgesondert war. Auf der Insel Egg sah er einen Gang von schwarzem Pechstein im Basalt aufsetzen. Auch an anderen Orten soll dieser Pechstein gangförmig im Basalt vorkommen (z. B. zu Parent, Puy de Dôme), und der gewöhnliche Pechstein soll auch bei Newry in Irland Gänge in Granit, auf der Insel Skye Gänge in einem syenitischen Gesteine und auf Ceylon Gänge im Gneus bilden.

Durch Beachtung dieser Verhältnisse erscheint jedenfalls die vulcanisch-eruptive Natur vieler Pechsteine gesichert. Möglicherweise

[1]) Outline of the mineralogy of the Scottish Isles.

wurde aber nicht aller Pechstein so gebildet, sondern ein Theil desselben entstand durch submarine Einwirkung der eruptiven Porphyr- und Pechsteinströme auf die betreffenden Tuffschichten. Immerhin bleibt aber dabei noch so manches Räthselhafte zu erklären übrig; und die hier ausgesprochenen Ansichten können keinesweges als eine Beantwortung der Pechsteinfrage, sondern nur als eine neue Anregung dazu betrachtet werden. —

Dem Pechsteine in geognostischer und chemischer Beziehung nahe verwandt, und wohl nur als eine locale eigenthümliche Ausbildung dieses Minerals zu betrachten, ist der Perlstein, so genannt wegen der im Kleinen entwickelten sphäroïdischen Gestaltung seiner glasigen Masse. Einen Perlstein von Tokay (15) hat Klaproth und einen von Hlinik (16) in Ungarn hat Erdmann analysirt. Beide kommen in Begleitung gewöhnlichen Pechsteins oder doch pechsteinähnlicher Gebilde vor.

	(15)	(16)
Kieselerde	75,25	72,87
Thonerde	12,00	12,05
Eisenoxyd	1,60	1,75
Kalkerde	0,50	1,30
Talkerde	—	1,10
Kali	4,50	6,13
Natron	—	
Wasser	4,50	3,00
	98,35	98,20.

Die Erdmann'sche Analyse stimmt so nahe mit den oben angeführten Zusammensetzungen sächsischer Pechsteine überein, dass an die chemische Identität beider Mineralien kaum zu zweifeln ist. Es bezieht sich diese Analyse auf die, auch in ihrem äusseren Charakter ganz wie Pechstein auftretende Grundmasse des Perlsteins. Die darin vorkommenden perlartigen Concretionen besitzen, nach Erdmann, eine etwas andere, besonders durch höheren Kieselerdegehalt charakterisirte Zusammsetzung, nämlich: 77,20 Kieselerde, 12,47 Thonerde, 2,27 Eisenoxyd, 3,34 Kalkerde, 0,73 Talkerde, 4,27 Natron und Kali (100,28) und sind ohne Wassergehalt. Ficinus fand dieselben ähnlich zusammengesetzt, doch mit 1,76 Proc. Wasser. — Nach Beudant's Beobachtungen in Ungarn[1]), wo zahlreiche sehr ausgezeichnete Perlsteingebilde auftreten, steht der Perlstein in einer ähnlichen geognostischen und genetischen Beziehung zum Trachyt wie der (grüne) Pechstein zum Porphyr (und der schwarze Pechstein zum Basalt). —

Auch gewisse Obsidiane (s. d.) und Bimssteine schliessen sich, hinsichtlich ihrer chemischen Constitution, den Pech- und Perlsteinen an, wie aus folgenden Beispielen hervorgeht.

---

[1]) Voyage minéralogique et géologique en Hongrie.

	(17)	(18)	(19)	(20)	(21)	(22)
Kieselerde	72,0	74,80	74,11	73,77	73,70	74,05
Thonerde	12,5	12,40	10,44	10,83	12,27	12,97
Eisenoxyd	2,0	2,03	FeO6,25	1,80	2,31	2,73
Manganoxydul	—	1,31	0,78	—	—	—
Kalkerde	—	1,96	2,12	1,21	0,65	0,12
Talkerde	—	0,90	0,44	1,30	0,29	0,28
Kali	1,00	6,40	1,15	3,90	4,73	5,11
Natron		—	4,84	4,29	4,52	4,15
Wasser	—	—	—	2,85	1,22	0,22
	96,5	99,80	100,13	99,95	99,69	99,63

(17) Obsidian aus Mexico, nach Collet-Descotil. (18) Obsidian von Telkebanya in Ungarn, nach Erdmann. (19) Obsidian von Guadeloupe, nach Deville. (20) und (21) Bimsstein vom Cotopaxi und von Lipari, nach Abich. (22) Obsidian von Lipari, nach Demselben.

Nur in Betreff des beträchtlich höheren Wassergehaltes der Pechsteine zeigt sich ein erheblicher Unterschied zwischen diesen und den angeführten Obsidianen und Bimssteinen. Auch manche andere verwandtschaftliche Beziehungen, sowohl mineralogischer als geognostischer Art, vereinen Pechstein, Perlstein, Obsidian und Bimsstein zu einer umfassenden petrographischen Gruppe. Eine fernere Aehnlichkeit zwischen Perlstein und Obsidian zeigt sich in dem bekannten Vorkommen perlsteinartiger Obsidiane. Diese gesammten glasig-schlackigen Gebilde haben jedenfalls das in ihrer Genesis mit einander gemein, dass eine beschleunigte Abkühlung dieselben verhinderte, aus ihrem geschmolzenen Zustande in den einer gemengten krystallinischen Gebirgsart überzugehen. Doch zeigen sie zugleich, dass selbst in diesen vulcanischen — bis abwärts zu den plutonischen — Schlacken-Bildungen, eine gewisse Gesetzmässigkeit der chemischen Constitution vorherrscht, welche uns die vulcanischen Processe keinesweges als ein dem Zufall überlassenes, chaotisches Durcheinander-Schmelzen erscheinen lässt. —

Ausser in den oben erwähnten Gegenden Sachsens, Ungarns, Schottlands und Irlands finden sich Pechsteine und pechsteinartige Gebilde in Steyermark (Grätzer Kreis, Absetz bei Gleichenberg), Tyrol (Botzen), Frankreich (Auvergne, Ardèche, Puy de Dôme), Italien (Euganeen, Vicenza, Ischia, Elba, Ponza-Inseln), Spanien (Guipuscoa), Russland (Kolywan, Mursinsk), Island, Ceylon, Mexico, Columbia (Popayan, Pasto) und Peru (im Porphyrgebirge daselbst ganze Berge bildend). *Th. S.*

Pechuran s. Uranpecherz.

Pectase s. Pectin.

Pectin. Unter dem generellen Namen Pectinkörper oder Pflanzengallerte fasst man seit Braconnot diejenigen Pflanzenbestandtheile zusammen, welche theils das bekannte Gelatiniren der meisten fleischigen Früchte und Wurzeln bei besonderer Behandlung verursachen, theils durch einfache Umsetzung der Atome aus diesen entstehen. Braconnot leitete den Namen ab von πηκτίς, das Gefrorene, die Gelée. Schon lange waren die Chemiker auf diese Gruppe organi-

scher Körper aufmerksam geworden; Guibourt hatte einen derselben aus Johannis- und Stachelbeeren dargestellt und mit dem Namen Grossulin (von *Grossularia*) belegt. Seit dieser Zeit ist auf wenige andere Verbindungen der organischen Chemie soviel Zeit und Mühe von vielen und ausgezeichneten Gelehrten verwendet worden, als eben auf die Pectinkörper; auf keine, muss man leider bekennen, mit so wenig Erfolg. Die Erklärung dieses Missgeschicks muss darin gesucht werden, dass die Pectinsubstanzen ebenso wenige scharf charakterisirende und von anderen verwandten Pflanzenstoffen unterscheidende Merkmale besitzen, als sie im Gegentheil ausgezeichnet sind durch die leichte Veränderlichkeit und Fähigkeit, in andere, zum Theil isomere Körper sich zu verwandeln. Mit mehr oder weniger Erfolg widmeten dem Pectin ihre Aufmerksamkeit ausser obigen Chemikern, Couverchel, Simonins, Mulder, Thénard und Dumas, Regnault, Poumarède und Figuier, Fromberg, Chodnew, Soubeiran, Baudrimont, Gerhardt, bis endlich Frémy mit bewunderungswürdiger Ausdauer durch wiederholte Untersuchungen und zuletzt durch eine umfängliche Zusammenstellung seiner Resultate[1]) einiges Licht in diesen Theil der organischen Verbindungen verbreitet hat.

Es ist zu beklagen, dass Frémy jener herrlichen Arbeit, eine Fortsetzung, obwohl er sie versprochen, noch nicht hat folgen lassen, indem durch diesen Umstand die weiteren Forschungen auch von anderer Seite nun bereits sechs Jahre sistirt worden sind.

Nach Frémy stellt sich ein auffälliger Parallelismus zwischen den Pectinsubstanzen einerseits und den Kohlehydraten andererseits heraus; wir haben, hier wie dort, eine Reihe von Verbindungen, welche von einem unlöslichen, sogenannten organisirten Stoff ausgehen und durch Vermittlung der Säuren sowohl als eines stickstoffhaltigen Fermentes allmälig zu indifferenten löslichen und endlich sauren Körpern sich umwandeln; wir werden diese Analogien weiter verfolgen, wenn wir vorher die einzelnen Verbindungen ihrem Vorkommen, ihrer Entstehung und ihren Eigenschaften nach genauer kennen gelernt haben.

Pectose nennt Frémy die Muttersubstanz aller Pectinkörper; sie begleitet fast beständig die Cellulose in den Pflanzengeweben, findet sich reichlich im Fleisch unreifer Früchte — der Birnen, Aepfel, Stachelbeeren u. s. w. — und mancher Wurzeln, wie der Rüben und Möhren. Da man zur Zeit noch kein Lösungsmittel, das nicht verändernd einwirkt, für dieselbe kennt, so ist man auch nicht im Stande, sie von der Cellulose zu trennen und ihre Zusammensetzung zu ermitteln. Gegen Reagentien verhält sich die Pectose höchst eigenthümlich; unlöslich in Aether, Weingeist und Wasser, wird sie auch von concentrirter Salzsäure während mehrtägiger Berührung nicht verändert, wenn jede Temperaturerhöhung vorsichtig vermieden wird; dagegen geht sie nach wenigen Augenblicken vollständig in lösliches Pectin über, wenn sie mit Säuren selbst in grosser Verdünnung erwärmt wird. Die einzige stärkere Säure vielleicht, welche diese Veränderung nicht bewirkt, ist die Essigsäure. Mit Kalk verbindet sie sich und erhärtet;

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLV, S. 385. — Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVII, S. 257.

es erklärt dieses Verhalten die ungünstige Wirkung, welche kalkhaltige Gewässer beim Kochen pectosereicher Gemüse äussern.

Man war früher geneigt, statt Pectose im Fleisch jener Früchte und Wurzeln eine Art Cellulose anzunehmen, welche in Pectin übergeführt werden könne, oder die scheinbare Unlöslichkeit des Pectins und der Pectinsänre auf die Gegenwart von Kalk zu setzen; nach den neueren Erfahrungen aber ist wohl die Annahme einer unlöslichen Muttersubstanz, der Pectose, eine vollkommen gerechtfertigte.

Pectin findet sich in reifen Früchten, entsteht beim Erwärmen unreifer Aepfel u. dgl. durch Einwirkung der Aepfelsäure, Citronensäure und anderer organischen Säuren auf die Pectose, wird künstlich gebildet aus dem Fleisch der Rüben und Möhren durch Kochen derselben mit schwach sauren Flüssigkeiten.

Die Zusammensetzung des Pectins nimmt Frémy an zu $C_{64} H_{48} O_{64}$. Die Reindarstellung ist mit grossen Schwierigkeiten verknüpft, weil es sich sehr leicht verändert und von Beimengungen nur schwierig zu befreien ist. Am reinsten erhält man es, nach Frémy, aus dem kalt ausgepressten Saft sehr reifer Birnen und zwar in folgender Weise.

Zuvörderst entfernt man den Kalk durch Oxalsäure, die eiweissartigen Stoffe durch concentrirte Gerbsäurelösung und vermischt das Filtrat mit Weingeist, in Folge dessen ein gallertartiger Niederschlag in langen Fäden entsteht. Dieses noch unreine Pectin wird, nachdem es mit Alkohol gut gewaschen ist, in Wasser gelöst und noch drei- oder viermal mit Weingeist gefällt, bis in der Flüssigkeit durchaus kein Rückhalt an Zucker und organischer Säure mehr zu entdecken ist; die wiederholte Behandlung mit Weingeist bewirkt zugleich, dass die hartnäckig anhängenden Spuren eiweissartiger Körper völlig unlöslich werden. Wie Mulder zuerst nachgewiesen hat, enthielt das von den früheren Chemikern untersuchte Pectin stets Proteïn.

Ein minder reines Pectin, das wenigstens von den nächsten Umwandlungsproducten, dem Parapectin und Metapectin, nicht frei sein kann, erhält man durch eine von Frémy eingeführte Modification des älteren Verfahrens: wenn das Pectin aus dem Fleisch der bekannten Wurzeln durch Kochen mit verdünnter Säure gewonnen werden soll, so muss man unbedingt eine Maceration der Pectose mit kalter Salzsäure und sorgfältiges Waschen mit Wasser vorausgehen lassen; es werden dadurch die Kalksalze, phosphorsaurer und pectinsaurer Kalk, die phosphorsaure Ammoniak-Talkerde und die Salze der gewöhnlichen organischen Säuren extrahirt; dann erst darf die Pectose durch Sieden mit schwach angesäuertem Wasser in Pectin verwandelt werden, da ohne diese Vorsicht eine Beimischung von pectinsaurem Salz, wie wir es unten werden kennen lernen, unvermeidlich wäre. Es ist aber gerade eine solche, nachträglich durch kein Mittel zu beseitigende Verunreinigung mit Pectinsäure die Veranlassung gewesen, dass die Angaben über die Natur des Pectins von den früheren Chemikern so abweichend unter einander gegeben wurden.

Das in ersterer Weise dargestellte Pectin hat folgende Eigenschaften. Es ist getrocknet weiss, geruch- und geschmacklos, völlig amorph, löst sich in Wasser leicht wie Gummi, durchaus nicht gelatinös; durch Weingeist wird es aus der wässerigen Lösung als Gallerte, aus concentrirter in langen Fäden gefällt. Gegen Lackmuspapier und gelbe

Pflanzenfarben verhält es sich ganz indifferent; durch neutrales essigsaures Bleioxyd darf es keine Trübung erfahren, während es mit dem basischen Bleisalz einen reichlichen Niederschlag bildet; im Polarisationsapparat hat es keine rotatorische Wirkung.

Durch Kochen mit Wasser und verdünnter Säure verliert das Pectin seine gummige Beschaffenheit, wird dünnflüssiger und verwandelt sich in Parapectin, später in Metapectin; ein etwaiges Gelatiniren oder eine Hautbildung würde durch eine Beimischung von pectinsaurem Salz oder von Albumin bedingt werden. In Berührung mit Pectase gerinnt das Pectin und liefert Pectosinsäure, später Pectinsäure; ähnlich wirken alkalische Flüssigkeiten, indem auch sie Pectosinsäure, Pectinsäure, endlich aber Metapectinsäure bei hinlänglichem Ueberschuss an Basis erzeugen. Durch dieses Verhalten lässt sich die Reinheit des Pectins darthun, es muss nämlich durch überschüssiges Barytwasser so vollständig als pectinsaurer Baryt niedergeschlagen werden, dass die Lösung nichts Organisches mehr enthält; im Gegentheil könnte noch Zucker, Dextrin, äpfelsaurer Kalk u. s. w. vorhanden seyn.

Aus Lösungen, welche organische Säuren, Schwefelsäure, Oxalsäure enthalten, wird das Pectin durch Alkohol, verbunden mit diesen, niedergeschlagen und zeigt dann eine saure Reaction auf Pflanzenfarben, trübt auch, je nach der mitgefällten Säure, neutrales essigsaures Bleioxyd; auch diese Eigenthümlichkeit des Pectins hat manche irrige Ansichten hervorgerufen.

Bis 200° C. erhitzt, giebt das Pectin Wasser und Kohlensäure aus und verwandelt sich in schwarze Pyropectinsäure; an der Luft erhitzt, riecht es wie eine Brenzweinsäure, verbrennt und hinterlässt etwas Asche, unter 1 Proc. Das von Poumarède und Figuier dargestellte Pectin enthielt über 8 Proc. anorganische Bestandtheile (besonders phosphorsaures Eisenoxyd), welche nach der Ansicht dieser Chemiker in einem eigenthümlichen physiologischen Zustand zugegen seyn sollten.

Parapectin ist, wie erwähnt, ein Umwandlungsproduct des Pectins von isomerer Zusammensetzung, $C_{64} H_{48} O_{64}$. Man stellt es, nach Frémy, dar, indem man eine wässerige Pectinlösung mehrere Stunden lang zum Sieden erhitzt, bis sie die gummige Beschaffenheit verloren hat; auf Zusatz von Weingeist, scheidet sich das Parapectin dann als Gallerte ab. Es ist in seinen Eigenschaften dem Pectin sehr ähnlich, sowohl in seinen Löslichkeitsverhältnissen, als nach der Amorphie und Indifferenz gegen Pflanzenfarben; es ist jedoch dadurch charakterisirt, dass es neutrales essigsaures Bleioxyd fällt. Bis 100° C. erhitzt, zeigt es eine, der vorangestellten Formel ähnliche Zusammensetzung, bei 140° C. verliert es noch eine gewisse Menge Wasser, gegen 2 Atome.

Mit Schwermetalloxyden vereinigt sich das Parapectin zu salzartigen Verbindungen, die aber durch geringe Verwandtschaftskraft zusammengehalten werden und schwer in bestimmten Verhältnissen zu erlangen sind. Die Verbindungen mit Bleioxyd fand Frémy den Formeln $PbO . C_{64} H_{47} O_{63}$ und $2 PbO . C_{64} H_{46} O_{62}$ ziemlich entsprechend; aus mehreren Analysen schien hervorzugehen, das es auch eine Verbindung mit 3 At. Bleioxyd gebe.

Metapectin hat Frémy das zweite Umwandlungsproduct des

Pectins genannt; es ist gleichfalls mit dem letzteren isomer nach der Formel $C_{64}H_{48}O_{64}$. Man gewinnt es aus den früheren Pectinkörpern durch Sieden mit verdünnter Säure, am besten Salzsäure, und Fällen mit Weingeist. Die Eigenschaften desselben sind ziemlich die bereits für Pectin und Parapectin aufgeführten, doch hat es entschieden sauren Charakter, indem es Lackmus röthet und Chlorbarium zu fällen vermag.

Wie das Parapectin verliert es bei 140°C. 2 At. Wasser, welche durch 2 At. Bleioxyd ersetzt werden können, z. B. Metapectin-Bleioxyd $= 2 PbO . C_{64}H_{46}O_{62}$.

Mit vielen Säuren, besonders organischen, geht das Metapectin Doppelverbindungen ein, die sich in Wasser lösen und durch Weingeist gallertartig gefällt werden. Aus dem Gesagten folgt deutlich genug, dass auch die reinste Pectose durch Erwärmen mit Säuren kein reines Pectin liefern kann, dass dem letzteren immer Parapectin und Metapectin, öfter selbst die erwähnten Säureverbindungen beigemengt sind. Dass man eine Zeit lang die Existenz des Pectins überhaupt läugnete und den fraglichen Körper für pectinsauren Kalk halten zu müssen glaubte, hatte seinen Grund in der früher nicht überwundenen Schwierigkeit, das Pectin ziemlich aschenfrei darzustellen.

Pectase. Unter den Verwandlungen des Pectins ist des Einflusses Erwähnung gethan worden, welchen die Pectase auf das Pectin ausübt; Frémy bezeichnet mit dem Namen Pectase einen stickstoffhaltigen Körper, eine Proteinsubstanz, welche als Ferment die Umsetzung der Atome auch anderer Körper bedingen kann; wie die Diastase das Stärkemehl in Dextrin, wie die Synaptase das Amygdalin in Bittermandelöl, Blausäure u. s. w. verwandelt, so erzeugt die Pectase aus Pectin, Pectosinsäure, Pectinsäure u. s. w. Diese Aehnlichkeit in der Wirkung suchte Frémy auch durch die Wortbildung auszudrücken.

Die atomistische Zusammensetzung der Pectase ist ebensowenig bekannt als die der übrigen analogen Fermente.

Die Pectase findet sich in allen Pectose enthaltenden Pflanzen. Zu ihrer Darstellung wählt man am besten frische Mohrrüben; man versetzt deren Saft mit Alkohol, wodurch die Pectase coagulirt und in Wasser unlöslich wird, ohne ihre Wirksamkeit auf Pectinsubstanzen zu verlieren. Es geschieht diess aber, wenn sie einige Zeit im feuchten Zustande an der Luft liegen bleibt, wobei sie sich schnell zersetzt und mit Schimmel überzieht, oder wenn sie einige Zeit der Siedehitze des Wassers ausgesetzt wird. In demselben Zustande, als sie durch Alkohol aus der wässerigen Lösung, aus dem Safte der Mohrrüben ausgefällt wird, scheint sie auch in manchen Pflanzentheilen zu präexistiren; während sie im Saft verschiedener Wurzeln als lösliche Pectase auftritt, muss sie in unreifen Aepfeln und anderen sauren Früchten, deren Saft, im Gegensatz zu dem der ersteren, die Pectinlösungen nicht zu verändern vermag, deren Fleisch dagegen ebenso gut wie der Saft der ersteren die Pectinsäuregährung hervorruft, als unlösliche Pectase angenommen werden.

Pectosinsäure früher Pectosensäure, $2 HO . C_{32}H_{21}O_{29}$, wurde von Frémy das nächste Umwandlungsproduct des Pectins durch Pectase genannt; ihre Entstehung verursacht das Gelatiniren ei-

ner mit Pectase vermischten Pectinlösung. Diese Säure bildet sich ferner aus dem Pectin, wenn solches in der Kälte mit verdünnten kaustischen oder kohlensauren Alkalien behandelt wird. Sie ist in kaltem Wasser kaum löslich, leichter in siedendem, die Lösung gesteht unter der Abkühlung zu einer Gallerte; in Säuren ist sie vollständig unlöslich. Mit Basen erzeugt sie gallertartige, nicht krystallisirende Salze, die bei Ueberschuss der Basis leicht Pectinsäure beigemengt enthalten, darum mit überschüssiger Pectosinsäure dargestellt werden müssen; meist vertreten 2 At. Basis 2 At. Wasser, z. B. $2\,PbO\,.\,C_{32}H_{21}O_{29}$, während dagegen das Barytsalz die Zusammensetzung $2\,BaO\,.\,C_{32}H_{22}O_{30}$ zeigte.

Ausser durch überschüssige Basis erfolgt schon durch siedendes Wasser eine Umwandlung der Pectosinsäure zu Pectinsäure, desgleichen durch längere Einwirkung der Pectase.

Pectinsäure, syn. pectische Säure, Gallertsäure, $2\,HO\,.\,C_{32}H_{20}O_{28}$, scheint nur in geringer Menge von dem pflanzlichen Organismus gebildet zu werden, entsteht direct aus der Pectose durch Alkalien, aus dem Pectin entweder durch Einwirkung der Pectase, oder durch Digestion mit alkalischen Flüssigkeiten; aus der Pectosinsäure, wie oben bemerkt; vollkommen rein und weiss erhält man sie nach folgender Methode: Geriebene und gut ausgewaschene Möhren werden mit schwach salzsäurehaltigem Wasser ausgekocht, um die Pectose in Pectin zu verwandeln; dieses ist durch Sieden mit einer Lösung von kohlensaurem Natron in pectinsaures Natron überzuführen. Leider lässt sich nicht für jeden Fall im Voraus die passende Menge des Alkali bestimmen, obwohl es von äusserster Wichtigkeit ist, ein gewisses Maass einzuhalten; zu wenig würde nur die Bildung der Pectosinsäure veranlassen, zuviel würde die lösliche Metapectinsäure liefern, was sich immer durch Braunfärbung der Flüssigkeit bemerklich macht. Das pectinsaure Salz zersetzt man nun mit Salzsäure und wäscht die gefällte Säure mit destillirtem Wasser. Um sie endlich von einer geringen Menge stickstoffhaltiger Substanz zu reinigen, muss sie in ammoniakalischem Wasser gelöst und so lange gekocht werden, bis die anfangs gelbliche Flüssigkeit sich entfärbt und das Albumin in Gestalt eines grauweissen Niederschlages sich ausscheidet, oder, wenn die ammoniakalische Lösung selbst durch mehrstündiges Kochen nicht entfärbt werden könnte, muss man zu basisch-essigsaurem Bleioxyd seine Zuflucht nehmen, welches, in geringer Menge zugesetzt, sämmtliche stickstoffhaltige Substanz als gelblichen Niederschlag ausfällt. Das Abscheiden der Pectinsäure durch Salzsäure und Waschen mit destillirtem Wasser ist wie oben jetzt abermals vorzunehmen, worauf das Präparat anfänglich bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum, schliesslich im Luftbad bei 100° C. getrocknet wird. Wollte man ohne Weiteres bei 100° C. trocknen, so würde sich die Pectinsäure mehr oder weniger braun färben, und in die hygroskopische Metapectinsäure übergehen.

Die Pectinsäure ist im getrockneten Zustande holzartig, im feuchten gallertartig; sie löst sich nicht in Aether, Weingeist und kaltem Wasser, in siedendem kaum; dagegen löst sie sich leicht in alkalischen Flüssigkeiten und, was sehr bemerkenswerth ist, in vielen Neutralsalzen. Besonders die Ammoniaksalze der organischen Säuren und die löslichen pectinsauren Salze vermögen beträchtliche Mengen Pectinsäure

aufzunehmen und können die Pectinsäure leicht mit dem Pectin verwechseln lassen, insofern die wässerige Lösung durch Alkohol gallertartig gefällt wird. Dagegen verlieren diese Doppelverbindungen, wenn sie wiederholt durch Alkohol niedergeschlagen werden, ihre Löslichkeit in Wasser; desgleichen durch fortgesetztes Sieden der Lösung; ferner haben sie eine saure Reaction. Je nach der angewandten Säure variiren in Etwas die Eigenschaften; übrigens sind diese Verbindungen wenig beständig, und die wechselnden Resultate der Analyse geben keine Anhaltspunkte zur Bestimmung der Verbindungsverhältnisse.

Durch längeres Sieden mit Wasser verwandelt sich die Pectinsäure allmälig in lösliche Parapectinsäure und Metapectinsäure; langsamer erfolgt die Veränderung in kaltem Wasser, schneller unter dem Einfluss überschüssigen Alkalis.

Ueber die sogenannte künstliche Pectinsäure aus Holz vergl. Pflanzenfaser, Umwandlung durch Salpetersäure.

Die Salze der Pectinsäure, Pectinate, stellen der genaueren Untersuchung ausserordentliche Schwierigkeiten entgegen, theils wegen der leichteren Veränderlichkeit der Säure, theils wegen ihrer schwachen Verwandtschaft; je nach der Menge der auflösenden Basis entstehen in Blei- und anderen Salzlösungen basische oder saure Verbindungen. Das Atomgewicht der Säure leitete Frémy besonders aus dem Barytsalz ab.

Chodnew[1]) empfiehlt im Allgemeinen folgende Bereitungsweise der Salze: Eine alkalische Lösung der Pectinsäure wird mit Chlorbarium gefällt, der klumpige Niederschlag wiederholt in reinem Wasser mit der Hand ausgepresst, wodurch er holzfaserig wird, und auf dem Filter vollends ausgewaschen. Aus diesem Salz wird das Ammoniaksalz durch Digestion mit kohlensaurem Ammoniak, dessen Ueberschuss durch freiwillige Verdunstung an der Luft entfernt wird, gewonnen. Oder man sättigt die kaustischen Lösungen der fixen Alkalien mit Pectinsäure und fällt das Salz mit Weingeist. Eins dieser Alkalisalze nun, mit einer Metalllösung vermischt, liefert durch wechselseitige Zersetzung das betreffende Pectinat.

Pectinsaurer Baryt, $2\,BaO\,.\,C_{32}H_{20}O_{28}$, stellte Frémy dar durch Fällung einer kalten Pectinlösung mit überschüssigem Barytwasser; der Niederschlag, anfänglich pectosinsaurer Baryt, durch den Ueberschuss der Basis bald in pectinsauren verwandelt, wurde schnell gewaschen und im Vacuum, dann bei 120° C. im Luftbad getrocknet.

Pectinsaures Bleioxyd, der Formel $2\,PbO\,.\,C_{32}H_{20}O_{28}$ ziemlich entsprechend, wurde durch Fällen von neutralem pectinsauren Ammoniak mit neutralem essigsauren Bleioxyd erhalten.

Pectinsaures Kali ist, nach Chodnew dargestellt und bei 120° C. getrocknet, faserig, holzig, schwer zu pulvern. Beim Verbrennen bläht es sich etwas auf. Es löst sich leicht in Wasser und reagirt neutral.

Pectinsaurer Kalk, ist ein gelatinöser Niederschlag, ähnelt sehr dem Barytsalz. Braconnot[2]) empfahl die Bildung dieses Salzes als

---

[1]) Annal. der Chem. und Pharm. Bd. LI, S. 355.
[2]) Annal. de chim. et de phys. T. XLVII p. 266 et LI, p. 443.

Reaction auf Pectinsäure, indem er sie durch Kalk niederschlug und ihr nach dem Auswaschen durch Salpetersäure die Basis wieder entzog; häufiger wird man indess durch diese Reaction die Gegenwart des Pectins als der Pectinsäure darthun.

Pectinsaures Natron gleicht, nach Chodnew, in allen Beziehungen den Kalisalze.

Pectinsaures Silberoxyd muss mit völlig neutraler Silberlösung dargestellt werden, da sich sonst freie Pectinsäure beimischt.

Parapectinsäure $2\,HO\,.\,C_{24}H_{15}O_{21}$ nennt Frémy die erste lösliche Säure, welche durch Kochen der Pectinsäure mit Wasser entsteht. Man erhält sie, indem man pectinsaures Bleioxyd einige Tage mit siedendem Wasser in Berührung lässt, die gebildete Parapectinsäure durch eine stärkere Säure frei macht und mit Alkohol fällt. Sie ist nicht krystallisirbar, reagirt deutlich sauer, giebt mit Alkalien lösliche Salze, mit Baryt und Schwermetalloxyden unlösliche Niederschläge, reducirt die alkalische Lösung von weinsaurem Kupferoxyd. Die nächste Verwandlung, welche die Säure erleidet, ist die zu Metapectinsäure.

Parapectinsaures Bleioxyd, $2\,PbO\,.\,C_{24}\,H_{15}\,O_{21}$, wird durch Fällen der Säure mit neutralem essigsauren Bleioxyd dargestellt. Bei 150° C. getrocknet, entspricht seine Zusammensetzung obiger Formel, bei 100° C. enthält es noch 1 At. Wasser dazu.

Parapectinsaures Kali, $2\,KaO\,.\,C_{24}H_{15}O_{21}$, wird durch genaues Neutralisiren einer Parapectinsäurelösung mit Kali und Fällen mit Alkohol dargestellt und bei 150° C. getrocknet.

Metapectinsäure, $C_8H_5O_7$, entsteht aus Pectin, wenn es für sich oder mit Pectase längere Zeit in wässeriger Lösung gehalten, oder wenn es mit kräftigen Säuren kurze Zeit erhitzt oder wenn es mit überschüssiger kräftiger Basis behandelt wird. Aus Pectinsäure und Parapectinsäure bildet sie sich unter ähnlichen Verhältnissen noch leichter; sie findet sich in teigigen Birnen, in Runkelrüben- und Rohzuckermelassen. Die Metapectinsäure ist in Wasser und Weingeist löslich, nicht krystallisirbar, reagirt stark sauer, bildet mit allen Basen lösliche Salze und fällt weder neutrale Blei-, noch Baryt- und Kalksalze, nur in basisch essigsaurem Bleioxyd erzeugt sie einen Niederschlag. Mit überschüssiger Basis färben sich ihre Lösungen gelb. In der Siedhitze reducirt sie die alkalische Lösung von weinsaurem Kupferoxyd wie Krümelzucker. Auf den polarisirten Lichtstrahl hat sie keine Wirkung, mit Fermenten gährt sie nicht.

Die wässerige Lösung bedeckt sich bald mit Schimmel, bei längerem Sieden entwickelt sich Essigsäure und scheidet sich ein brauner Humuskörper ab.

Metapectinsaures Bleioxyd wird durch Fällen von Metapectinsäure mit basisch essigsaurem Bleioxyd als zwei- bis dreibasisches Salz erhalten, $2\,PbO$ oder $3\,PbO\,.\,C_8\,H_5\,O_7$. Auffallend ist die Aehnlichkeit, welche zwischen diesen und den äpfelsauren Salzen hinsichtlich der Zusammensetzung stattfindet.

Gegen die Existenz dieser Metapectinsäure von Frémy können wohl kaum die negativen Resultate anderer Chemiker als Beweise gel-

ten; Fromberg[1]) beobachtete zwar, dass unter oben angeführten Verhältnissen die Pectinsäure in eine lösliche Säure sich verwandelt, allein in dem einen Fall zeigte das Product im Bleisalz eine der Parapectinsäure entsprechende Sättigungscapacität, im anderen verhielt sich der Sauerstoff der Säure zum Sauerstoff der Basis wie 8 : 1, vielleicht eben, weil die Umwandlung noch keine vollständige war.

Chodnew erhielt beim Kochen (der reinen?) Pectinsäure mit verdünnten Mineralsäuren: Ameisensäure, Huminsäure und Zucker (?), beim Kochen mit Alkalien eine Säure, welche er für Aepfelsäure zu halten geneigt war. Auf die Aehnlichkeit seiner Metapectinsäure mit Aepfelsäure hat auch Frémy aufmerksam gemacht, es war ihm aber nicht möglich, eine Spur beigemischter Aepfelsäure zu entdecken oder gar dieselbe aus seiner Säure durch Ersetzung eines Atoms Wasserstoff durch 1 At. Sauerstoff zu bilden, wie es nach der Gleichung $C_8 H_5 O_7 + 2O = C_8 H_4 O_8 + HO$ denkbar wäre.

Pyropectinsäure, $C_{14} H_9 O_9$, ist die schwarze Brenzsäure, welche aus Pectin und dessen Abkömmlingen bei 200° C. neben Wasser und Kohlensäure sich bildet, z. B. aus der Metapectinsäure nach folgender Gleichung: $2 C_8 H_5 O_7 = C_{14} H_9 O_9 + 2 CO_2 + HO$. Sie ist in Wasser unlöslich, löslich in alkalischen Flüssigkeiten und giebt braune amorphe Salze.

Pectinige Säure und Ueberpectinsäure nannte Chodnew zwei der Pectinsäure ähnliche Säuren, die indess, nach Frémy's Untersuchung, nur als Gemenge mehrerer Pectinkörper zu betrachten sind. Die pectinige Säure soll erhalten werden, wenn ausgepresstes und ausgewaschenes Rübenfleisch mit verdünnter Salzsäure erhitzt, oder wenn dasselbe einige Zeit mit concentrirter Salzsäure in der Kälte behandelt, dann ausgepresst und mit Wasser gekocht (also im Wesentlichen ebenfalls mit verdünnter Salzsäure) und wenn darauf die Lösung mit Alkohol niedergeschlagen wird. Sie ähnelt sehr dem Pectin, unterscheidet sich aber von diesem durch ihre sauren Eigenschaften, wie es bei einem Gemenge von Pectin, Parapectin, Metapectin mit den erwähnten eigenthümlichen Doppelverbindungen, welche Pectinsäure mit manchen löslichen Salzen und organischen Säuren eingeht, wohl der Fall seyn muss.

Die Ueberpectinsäure soll gewonnen werden durch Ausziehen des Rübenmarkes, das bereits zur Darstellung der pectinigen Säure gedient hatte, mit Alkali und Fällen der Lösung mit Säure. Aus eigends von Frémy angestellten Versuchen geht aber hervor, dass die fragliche Ueberpectinsäure im Wesentlichen Pectinsäure ist, theils solche, welche in der Pflanze präexistirte und durch die Behandlung mit Salzsäure aus dem Kalksalz abgeschieden wurde, theils solche, welche ihren Ursprung einem Rückhalt an Pectose und der Einwirkung des Alkalis auf diese verdankt.

Noch entschiedener ist Chodnew's Theorie der Pectinkörper zu verwerfen, nach welcher dem mit Säure und Alkali erschöpften und aus fast reiner Cellulose bestehenden Rübenmark die Zusammensetzung $C_{28} H_{22} O_{22}$, dem Pectin die Zusammensetzung $C_{28} H_{21} O_{24}$, der pectinigen Säure die

[1]) Journ. f. prat. Chem. Bd. XXXII, S. 182.

Zusammensetzung $C_{28} H_{21} O_{25}$, der Pectinsäure die Zusammensetzung $C_{28} H_{20} O_{26}$, der Ueberpectinsäure die Zusammensetzung $C_{28} H_{19} O_{27}$ zukäme. Sonach will Chodnew die Pectinkörper als Glieder einer Reihe betrachtet wissen, die ihren Ursprung in einem dem Pflanzenzellenstoff nahe verwandten unmittelbaren Pflanzenproduct findet und aus verschiedenen Oxydationsstufen desselben Radicals gebildet wird; er stützt aber seine Theorie nur auf die Resultate seiner Elementaranalysen und auf die Möglichkeit, einen solchen Zusammenhang der Pectinsubstanzen durch chemische Gleichungen zu versinnlichen, ohne im Geringsten durch ein bezügliches Experiment den Sauerstoff als Verwandelungsursache darzuthun. Frémy dagegen, einsehend, dass die Resultate der Elementaranalyse bei so schwierig rein zu gewinnenden Substanzen keinen endgültigen Werth haben können, hat durch sorgfältigst angestellte Versuche bewiesen, dass die Pectinsubstanzen in einem directen Zusammenhang mit den Kohlehydraten nicht stehen, da sie bei der Digestion mit Säuren niemals Zucker liefern, und dass sie unabhängig von atmosphärischem Sauerstoff im luftleeren Raum einzig durch Abgabe oder Aufnahme der Wasserelemente sich der Reihe nach bilden können. Als gemeinsames Glied der Pectinreihe nimmt Frémy die Atomengruppe $C_8 H_5 O_7$ an, welche für sich die wasserfreie Metapectinsäure repräsentirt, und stellt nun folgende Reihe auf:

Pectose, Zusammensetzung und Verbindungen nicht bekannt.

Pectin,	$8\,(C_8 H_5 O_7) + 8\,HO$	$= C_{64} H_{48} O_{64}$.
Parapectin,	$8\,(C_8 H_5 O_7) + 8\,HO$	$= C_{64} H_{47} O_{63} + HO$;
	Bleisalz	$= C_{64} H_{47} O_{63} + PbO$.
Metapectin,	$8\,(C_8 H_5 O_7) + 8\,HO$	$= C_{64} H_{46} O_{62} + 2\,HO$;
	Bleisalz	$= C_{64} H_{46} O_{62} + 2\,PbO$.
Pectosinsäure,	$4\,(C_8 H_5 O_7) + 3\,HO$	$= C_{32} H_{21} O_{29} + 2\,HO$;
	Bleisalz	$= C_{32} H_{21} O_{29} + 2\,PbO$.
Pectinsäure,	$4\,(C_8 H_5 O_7) + 2\,HO$	$= C_{32} H_{20} O_{28} + 2\,HO$;
	Bleisalz	$= C_{32} H_{20} O_{28} + 2\,PbO$.
Parapectinsäure,	$3\,(C_8 H_5 O_7) + 2\,HO$	$= C_{24} H_{15} O_{21} + 2\,HO$;
	Bleisalz	$= C_{24} H_{15} O_{21} + 2\,PbO$.
Metapectinsäure,	$C_8 H_5 O_7 + 2\,HO$	$= C_8 H_5 O_7 + 2\,HO$;
	Bleisalz	$= C_8 H_5 O_7 + 2\,PbO$.

Es ist möglich und sogar wahrscheinlich, dass in Zukunft, wenn neue und sichere Mittel, gallertartige Körper zu untersuchen, aufgefunden sind, manche von den Zahlen obiger Tabelle eine Veränderung erleiden werden; soviel aber scheint unzweifelhaft, dass die Pectinsubstanzen von den Kohlehydraten scharf gesondert sind durch das Verhältniss des Wasserstoffs zum Sauerstoff, dessen Atome in überwiegender Menge vorhanden sind; ferner, dass die Glieder der Pectinreihe in ihrer Zusammensetzung nur durch die Elemente des Wassers verschieden sind, und endlich, dass jedes spätere Product durch grössere Acidität und Sättigungscapacität sich auszeichnet. Diese letzteren Eigenthümlichkeiten verknüpfen wiederum die Pectinreihe aufs Engste mit den Abkömmlingen der Cellulose; wie der organisirte Pflanzenzellenstoff, unlöslich in jedem Medium und unverändert nicht isolirbar, unter dem Einfluss stärkerer Säuren, weniger der Alkalien, in Amylum, Dextrin und Zucker übergeht, wie diese Producte durch einen in Zersetzung begriffenen stickstoffhaltigen Körper, die Diastase, zum Theil

auch gebildet und dann in eine starke Säure, die Milchsäure, verwandelt werden können, wie bei allen diesen Metamorphosen die procentische Zusammensetzung entweder dieselbe bleibt oder nur durch die Elemente des Wassers abgeändert wird — so ist die unlösliche, mit dem Pflanzengerüst eng verwachsene Pectose die Muttersubstanz vorbeschriebener Pectinkörper, welche aus ihr durch Säuren, Alkalien und Proteinsubstanz, die Pectase, in Gegenwart des Wassers, parallel jenen Kohlehydraten hervorgehen, indem sich jedes fernere Glied deutlicher charakterisirt und in der stark sauren Metapectinsäure die Endschaft seiner natürlichen Verwandlungen erfährt.

Eine nicht geringe Stütze für Frémy's Pectingruppe wird durch die Leichtigkeit geboten, mit welcher sich die Erscheinungen des Reifens an den Früchten erklären lassen. Im unreifen Zustand sind die Früchte bekanntlich hart und sauer; ersteres wird durch die Pectose bewirkt, welche die Pflanzenzellen ausfüllt. Unter dem Einfluss der im Saft enthaltenen Säuren, Aepfel-, Citronen- oder Weinsäure, und unter Mithülfe der Sonnenwärme wird aber die Pectose in lösliches, gummiartiges Pectin verwandelt, welches mit dem gleichzeitig aus Amylum entstehenden Zucker die Fruchtsäuren einhüllt und für den Geschmacksinn maskirt. Mit fortschreitender Reife verschwindet die Pectose gänzlich, das Pectin geht allmälig in Parapectin über; aber die einmal begonnene chemische Thätigkeit hört hiermit nicht auf: es tritt die Pectase nun activ auf, leitet die Pectinsäuregährung ein und lässt in teigigen Früchten von der Metapectinsäure, theils frei, theils mit Kalk oder Kali gesättigt, die Stelle der ursprünglichen Pectose einnehmen.

In kürzerer Zeit erfolgen ähnliche Processe bei der Zubereitung pectosehaltiger Pflanzentheile für den Küchengebrauch, so dass man dieselbe als ein beschleunigtes Reifen betrachten kann. Das Weichkochen der betreffenden Gemüse besteht darin, dass durch gleichzeitige Wirkung von Wärme und Säure die harte Pectose in gummiges Pectin und seine Modificationen übergeführt wird; eine unreife Frucht, aus welcher die Säure vollkommen ausgewaschen wurde, kann stundenlang gekocht werden, ohne die mindeste Menge Pectin zu liefern, während ein geringer Zusatz einer löslichen Säure deren Bildung sogleich bewirkt. Hat man die Frucht nicht allzusehr erhitzt, so gelatinirt in den meisten Fällen der Saft beim Erkalten; es kann dies von Pectosinsäure herrühren, welche aus dem ebengebildeten Pectin durch Pectase erzeugt, in heissem Wasser zwar löslich, in kaltem aber unlöslich ist, oder es liegt der Grund in der Eigenthümlichkeit der Pectinsäure, mit den Salzen des Fruchtsaftes Verbindungen einzugehen, welche der Pectosinsäure ähnlich sich verhalten. Man stellt wohl auch durch Vermischen mancher Fruchtsäfte sehr schöne Gelée dar, z. B. aus Johannisbeersaft mit Zusatz von Himbeersaft; es verwandelt hierbei die im Himbeersaft reichlich gelöste Pectase das Pectin der Johannisbeeren in Pectosinsäure, später in Pectinsäure.

Nachträglich wollen wir einiger gallertartigen Körper Erwähnung thun, welche von Braconnot[1]), von Poumarède und Figuier und von Kawalier beschrieben worden sind, welche sich aber nicht mit einem Pectinkörper von Frémy identificiren lassen. Braconnot[1]) be-

---

[1]) Berzelius' Jahresber. Bd. XX, S. 343. — Journ. de Chimie méd. Bd. V, S. 166.

beobachtete eine Pflanzengallerte, welche sich aus dem Saft gefrorener und lange gelagerter weisser Rüben bei der Zuckerfabrikation im Dumont'schen Filter abgeschieden hatte, und giebt von ihr an, dass sie trocken, weiss, hart, schwer zu pulvern, frei von Stickstoff gewesen sey, dass sie im Wasser zur durchscheinenden wenig leimenden Gelée aufgequollen sey und nicht auf Pflanzenfarben reagirt habe; dass sie von Salzsäure gelöst, aus der Lösung durch Alkali gefällt worden, dass sie durch Kochen mit Ammoniak Löslichkeit erlangt und mit Salpetersäure keine Schleimsäure gegeben habe.

Poumarède und Figuier[1]) erhielten eine eigenthümliche Gallerte aus dem Holz der Pappeln und Buchen nach folgendem Verfahren: das geraspelte Holz wurde, nachdem es mit Wasser kalt und heiss ausgezogen war, 24 Stunden lang mit starker Natronlauge in Berührung gelassen; man verdünnte die Flüssigkeit dann mit Wasser, goss vom Bodensatz ab und fällte mit Salzsäure die gelöste Gallerte. Um selbige im reinsten Zustande zu erhalten, wusch man sie mit Wasser, löste zum zweiten Male in Natronlauge, fällte unter Zusatz von Alkohol und macerirte mit Alkohol und Aether; die letzten Operationen wiederholten die genannten Chemiker endlich unter Vertauschung des Natrons gegen Ammoniak und der Salzsäure gegen Essigsäure. Das Product war unlöslich in kaltem Wasser, quoll in warmem allmälig auf und bildete eine schleimige Flüssigkeit; in alkalischen Mitteln löste sie sich leicht und ward daraus durch Säuren gelatinös, bei Gegenwart von Alkohol etwas dichter gefällt. Jod hatte keine Einwirkung. Als Elementarconstitution gaben Poumarède und Figuier an, dass ihr Präparat der Holzfaser und zugleich der Pectinsäure isomer wäre; es ergiebt sich aber aus ihren Analysen, dass weniger Wasserstoff zugegen war, als zur Bildung von Wasser aus dem Sauerstoff nöthig ist, etwa nach der Formel $C_{16}H_{13}O_{14}$. Die Eigenschaften nähern sich denen der beschriebenen Pectinsäure und ihrer Derivate, die Zusammensetzung freilich ist sehr abweichend.

Kawalier[2]) endlich fand bei einer ausführlichen Untersuchung über die Bestandtheile der *Pinus silvestris* zwei Arten von Pflanzengallerte.

a) Die Gallerte der Nadeln, der Borke und des Holzes wurde, nachdem die harzigen Bestandtheile durch Weingeist möglichst entfernt waren, durch verdünnte Kalilauge in der Wärme ausgezogen; aus dem colirten Decoct fällte Salzsäure rothbraune gelatinöse Flocken. Von etwas beigemengtem Harz reinigte Kawalier die Gallerte durch Behandlung mit heissem Weingeist, löste sie dann in schwach alkalischem Wasser und fällte wieder mit Salzsäure unter Zusatz von etwas Weingeist. Bei 100° C. getrocknet, stellt sie ein röthlich braunes Pulver dar, das fast in allen Mitteln, alkalische Flüssigkeiten ausgenommen, unlöslich ist; beim Verbrennen hinterliess sie Asche in wechselnden Quantitäten. Zusammensetzung $= C_{16}H_{10}O_{10}$.

b) die Gallerte der Rinde ist auf dieselbe Weise dargestellt und hat die gleichen Eigenschaften wie a). Die ammoniakalische Lösung giebt mit Chlorbarium einen Niederschlag von der Formel $BaO \cdot C_{16}H_{12}O_{14}$. Beide in Rede stehende Substanzen scheinen Kawalier einen gewissen Zusammenhang mit der Metapectinsäure von Frémy zu haben, da sie

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXII, S. 29.
[2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LX, S. 321.

nach den gewählten Formeln als niedrigere Oxydationsstufen desselben Radicals betrachtet werden können:

$C_{16}H_{10}O_{14}$ = 2 At. Metapectinsäure Frémy's
$C_{16}H_{10}O_{12}$ = Gallerte der Rinde
$C_{16}H_{10}O_{10}$ = Gallerte der Nadeln.

Pectinähnliche Körper hatten früher schon Berzelius und Braconnot in Tannenrinde und anderen gerbstoffreichen Rinden nachgewiesen. *Ml.*

Pectinige Säure
Pectinsäure
Pectose
Pectosinsäure
} s. Pectin.

Peganit s. Wavellit.

Pegmin. Thomson hat aus der Entzündungshaut des Blutes von Menschen durch Auswaschen mit kaltem Wasser und Ausziehen der trockenen Substanz mit Alkohol und dann mit Aether eine Protein-Substanz erhalten, welche er für eigenthümlich hält. Dieselbe Substanz soll auch in der Entzündungshaut von Pferdeblut sich finden. Sie enthält Schwefel, ist nicht in kaltem aber in kochendem Wasser löslich. *Fe.*

Pektolith (von πηκτή, Gallerte, in Bezug auf sein Gelatiniren bei der Behandlung mit Säuren), ein zeolithartiges Mineral von folgender Zusammensetzung:

	(1)	(2)	
Kieselerde	51,30	52,01	
Thonerde	0,90[1]	1,82	
Kalkerde	33,77	32,85	
Natron	8,26	7,67	
Kali	1,57	0,39	Talkerde
Wasser	3,89	5,06	
	99,69	99,80.	

(1) P. von Monte Baldo, nach v. Kobell; (2) P. von der Insel Skye, nach Scott. Diese Analysen führen zu den Sauerstoff-Verhältnissen:

	SiO_3	Al_2O_3	RO	HO
(1) =	26,64 :	? :	12,04 :	3,46
(2) =	27,00 :	0,85 :	11,51 :	4,50

welche sich im Sinne des polymeren Isomorphismus verändern zu

	$[SiO_3]$	(RO)
(1) =	26,64 :	13,19
(2) =	27,57 :	13,01

also nahe dem Verhältnisse 2 : 1 und der Atomen-Proportion 2 : 3 entsprechend. Hiernach lässt sich die Zusammensetzung des Pektolith durch das stöchiometrische Schema

$$3\,(RO)\,.\,2\,[SiO_3]$$

d. h. durch das stöchiometrische Schema des Augit ausdrücken. Folg-

[1] Nebst Eisenoxyd oder Eisenoxydul.

lich ist der Pektolith chemischer Seits als ein wasserhaltiger Kalk-Natron-Augit zu betrachten. In wie weit diese chemische Verwandtschaft mit dem Augitgeschlechte auch in morphologischen Verhältnissen hervortritt, lässt sich vor der Hand nicht genau bestimmen, da der Pektolith meist nur in faserig oder nadelförmig krystallinischen Massen vorkommt. Doch liess sich an grösseren solcher nadelförmigen Individuen wenigstens so viel beobachten, dass dieselben wenig stumpfwinklige — wahrscheinlich monoklinoëdrische — Prismen sind, worin jedenfalls eine Annäherung an die Augitform (monoklinoëdrisches Prisma von 87° und 93°) zu erkennen ist.

Mit dem Pektolith sehr nahe verwandt, sowohl in chemischer als morphologischer Hinsicht, ist Thomson's Stellit von Kilsyth in Schottland. Es besteht nach dem genannten Chemiker aus:

Kieselerde	48,465
Thonerde	5,301
Eisenoxydul . . .	3,534
Kalkerde	30,960
Talkerde	5,580
Wasser	6,108
	99,948.

Das entsprechende Sauerstoff-Verhältniss ist daher

$$\begin{matrix} SiO_3 & Al_2O_3 & RO & \text{H}O \\ 25{,}17 : & 2{,}48 : & 11{,}86 : & 5{,}43 \end{matrix}$$

oder nach den Principien des polymeren Isomorphismus:

$$\begin{matrix} [SiO_3] & (RO) \\ 26{,}82 : & 13{,}67 \end{matrix}$$

was sehr nahe = 2 : 1 ist, also mit grosser Schärfe zur Augitformel führt.

Unter dem Namen Kirwanit (s. d.) ist ein Mineral beschrieben worden, welches nach Thomson's Analyse besteht aus:

Kieselerde	40,50
Thonerde	11,41
Kalkerde	19,78
Eisenoxydul . . .	23,91
Wasser	4,35
	99,95

entsprechend einem Sauerstoff-Verhältniss von

$$\begin{matrix} SiO_3 & Al_2O_3 & RO & \text{H}O \\ 21{,}04 : & 5{,}32 : & 10{,}99 : & 3{,}86 \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} & [SiO_3] & (RO) & \\ = & 24{,}58 : & 12{,}28 & = 2 : 1 \end{matrix}$$

Folglich ergiebt sich auch für dieses Mineral die Augit-Formel; und es stellt sich uns dasselbe als ein wasserhaltiger Kalk-Eisen-Augit dar, in welchem — wie bekanntlich auch in den wasserfreien Augiten häufig der Fall — ein beträchtlicher Theil der Kieselerde polymer-isomorph durch Thonerde vertreten ist.

Pektolith, Thomson's Stellit und Kirwanit gehören also sämmtlich der Augit-Gruppe an, und zwar derjenigen Abtheilung derselben, welche durch einen Gehalt an basischem Wasser charakterisirt ist. In ihrem äusseren Auftreten stimmen alle darin überein, dass sie meist in kugeligen Aggregaten von radialfaseriger Textur

vorkommen. Man findet dieselben an den genannten Fundstätten in basaltischen Gesteinen eingewachsen. Der Kirwanit hat, in Folge seines hohen Eisenoxydulgehaltes, eine dunkel olivengrüne Farbe. —

Mit Thomson's Stellit — und dem Pektolith — haben einige Forscher irrthümlicher Weise ein Mineral für identisch gehalten, welches jener Species zwar durch äussere Charaktere, und zum Theil auch durch chemische Zusammensetzung nahe steht, gleichwohl aber nicht mit derselben verwechselt werden darf. Dieser Stellit — wenn wir das Thomson'sche Mineral als eine blosse Varietät des Pektolith betrachten — findet sich zu Bergen Hill in New Jersey, Nord-Amerika; und wir besitzen davon folgende Analysen.

	Hayes	Whitney		Kendall	Dickinson	Beck
Kieselerde	55,96	53,45	55,66	54,00	55,00	54,60
Thonerde	0,08	4,94	1,45	1,90	1,10	0,50
Eisenoxyd		—	—	—	—	
Kalkerde	35,12	31,21	32,86	32,10	32,53	33,65
Talkerde	—	—	—	—	—	6,80
Manganoxydul	0,64	—	—	—	—	—
Natron	6,75	7,37	7,31	8,89	9,72	—
Kali	0,60	Spur	—	Spur	—	—
Wasser	0,16	2,72	2,72	2,96	2,75	3,20[1]
	99,31	99,69	100,00	99,85	101,10	98,75

Die den Analysen von Hayes und Whitney entsprechenden Sauerstoff-Verhältnisse sind:

SiO_3	Al_2O_3	RO	HO
29,06	0,04	12,03	0,14
27,75	2,31	10,81	2,42
28,89	0,68	11,27	2,42

und können mithin umgewandelt werden zu

$[SiO_3]$	(RO)
29,09	12,08
29,29	11,62
29,34	12,08

nahe übereinstimmend mit $30 : 12 = 5 : 2$, was zu der Atomen-Proportion $[SiO_3] : (RO) = 5 : 6$, und folglich zum Formel-Schema

$$3((RO) . [SiO_3]) + 3(RO) . 2[SiO_3]$$

führt. Der Stellit ist hiernach chemischer Seits durch einen grösseren Kieselerdegehalt vom Pektolith verschieden.

Noch weniger als dieser Stellit dürfte Breithaupt's Osmelith von Niederkirchen in Rheinbaiern mit dem Pektolith zu identificiren seyn, obwohl die sehr wenig mit einander übereinstimmenden Analysen dieses Minerals keinen Schluss auf dessen wahre chemische Constitution gestatten. Riegel[2]) fand nämlich bei drei Analysen: 58,00 — 59,14 Kieselerde, 7.10 — 13,85 Thonerde, 0,90 — 1,15 Eisenoxyd, 10,42 — 18,30 Kalkerde, und 15,00 — 17,40 Wasser. *Th. S.*

Pelargon. Das Aceton der Pelargonsäure, von Cahours, aus pelargonsaurem Baryt dargestellt (s. Pelargonsaure Salze). *Fe.*

---

[1]) Nebst etwas Kohlensäure.

[2]) Jahrb. f. prakt. Pharm. XIII, S. 1. — Journ. f. prakt. Chem. Bd, XL, S. 317.

Pelargonchlorid, Pelargylchlorid. Wasserfreie Chlorpelargonsäure, das Product der Einwirkung von Phosphorchlorid auf Pelargonsäurehydrat (s. d.), von Cahours entdeckt. *Fe.*

Pelargonsäure. Eine der flüchtigen fetten Säuren; sie ist von Pless zuerst im Kraut des Rosen-Geraniums (*Geranium rosaceum*) aufgefunden und von Redtenbacher genauer untersucht, der sie als ein Oxydationsproduct der Oelsäure mittelst Salpetersäure erhielt; Cahours und Gerhardt stellten sie dar durch Oxydation des Oels von *Ruta graveolens* mittelst Salpetersäure; nach Delffs ist die Pelargonsäure identisch mit der önanthyligen Säure oder Oenanthsäure von Liebig und Pelouze (s. d. A.). Nach Wagner ist pelargonsaures Aethyloxyd in den Quitten enthalten.

Formel: $HO . C_{18}H_{17}O_3$. Es kann nicht bezweifelt werden, dass die Pelargonsäure eine eigenthümliche Säure ist, und nicht ein Gemenge oder eine Verbindung von Capransäure (Caprylsäure, $HO . C_{16}H_{15}O_3$) mit Caprinsäure ($HO . C_{20}H_{19}O_3$), was man ihrer Zusammensetzung nach annehmen könnte.

Zur Darstellung der Pelargonsäure wird das Kraut von *Pelargonium roseum* mit Wasser destillirt; das Destillat, auf dem eine ölige Schicht schwimmt, ein Gemenge der flüchtigen Fettsäure mit einem neutralen Oel, wird mit kaustischem Baryt gesättigt, und die Lösung wird gekocht, um das indifferente Oel zu entfernen; danach wird sie zur Trockne verdampft, und der Rückstand mit siedendem Alkohol behandelt, worin sich der pelargonsaure Baryt löst; die Lösung eingetrocknet, giebt dieses Salz, und durch Zersetzen desselben mit Säure wird die reine Pelargonsäure erhalten (Pless).

Um die flüchtigen Fettsäuren durch Oxydation von Oelsäure darzustellen, erhitzte Redtenbacher starke Salpetersäure in einer geräumigen Retorte unter allmäligem Zusatz von Oelsäure; nach mehrtägigem Kochen wird das Ganze mit Wasser versetzt und destillirt; das Destillat wird zum Theil mit Kali neutralisirt, und dann nochmals destillirt; es wird hierbei ein wässeriges Destillat erhalten, auf dem eine ölige Schicht von flüchtigen Säuren schwimmt. Dieses Oel ist ein Gemenge der Säuren der Reihe $HO . C_n H_{n-1} O_3$ von der Baldriansäure bis zur Caprinsäure ($HO . C_{10}H_9 O_3$) bis ($HO . C_{20}H_{19}O_3$). Um diese Säuren zu trennen, wird die ölige Schicht mit Barytwasser gesättigt und die Salzlösung zum Krystallisiren gebracht; nachdem zuerst der caprinsaure Baryt als ein feines Pulver sich abgesetzt hat, bilden sich grosse cholesterinartige Blätter von pelargonsaurem Baryt, der durch Säure zersetzt wird, um die freie Pelargonsäure zu erhalten (Redtenbacher).

Am leichtesten rein wird wohl die Pelargonsäure aus Rautenöl dargestellt; 1 Thl. dieses Oels wird mit einem gleichen Theil Salpetersäure, welche mit 1 Vol. Wasser verdünnt ist, in einer Retorte erhitzt;

---

[1]) Literatur: Annal. der Chem. u. Pharm., LIX, S. 52; LXVII, S. 245; LXXX, S. 291; LXXXV, S. 225 und 231. — Journ. f. prakt. Chem., XLV, S. 330; LVII, S. 440. — Pharm. Centrabl., 1847, S. 20; 1848, S. 806; 1850, S. 631; 1853, S. 41 und 56. — Jahresber. von Liebig und Kopp, 1847, S. 719 bis 721; 1850, S. 401 und 402; 1851, S. 440; 1852, S. 455 und 499 bis 502. — Compt. rend. de l'Acad., XXVI, p. 262; XXXV, p. 797 und 865. — Chem. Soc. Quart. Journ. III. p. 240.

die Reaction ist im Anfang so lebhaft, dass eine Erhitzung von aussen nicht nöthig ist; sobald die Einwirkung nachlässt, wird das Gemenge nach und nach zuletzt bis zum Kochen erhitzt, wobei das Destillirende von Zeit zu Zeit in die Retorte zurückgegossen werden muss. Wenn sich alsdann wenig oder keine rothen Dämpfe mehr zeigen, wird der Rückstand mit Wasser abgewaschen, und danach mit Kali verseift, wobei sich ein indifferentes Oel von sehr scharfem Geruch abscheidet, und zuweilen auch ein Kalisalz der Stickoxyd-Pelargonsäure (s. unten) auskrystallisirt; Zusatz von etwas Mineralsäure scheidet aus der klaren Flüssigkeit die Fettsäure des Kalisalzes ab; sie ist aber noch mit einer harzartigen Substanz verunreinigt, und muss, um sie davon zu befreien, rectificirt werden. Die destillirte Säure wird dann mit Aetzbaryt gesättigt, das unreine Salz mit wenig kaltem Wasser abgewaschen, um den Ueberschuss von Baryt zu entfernen, und dann aus kochendem Alkohol krystallisirt. Das getrocknete Salz, mit Schwefelsäure versetzt, giebt die reine Pelargonsäure (Gerhardt).

Die Pelargonsäure ist bei ungefähr 0^0 fest, aber etwas schmierig; sie schmilzt unter $+ 10^0$, und bildet dann ein farbloses Oel von eigenthümlichem Geruch, welches sich an der Luft bald gelblich färbt; sie siedet bei 260^0, und destillirt in einer Atmosphäre von Kohlensäure über ohne Färbung, und ohne sich in merkbarer Menge zu zersetzen; bei Zutritt von Luft erhitzt, färbt sie sich gelblich, und hinterlässt bei fortgesetzter Destillation einen kohligen Rückstand. Dadurch, dass die Pelargonsäure ohne sich zu zersetzen überdestillirt (Cahours), unterscheidet sie sich wesentlich von dem Oenanthsäurehydrat Liebig's, welches bei der Destillation sich zerlegt, indem zuerst Wasser und Säurehydrat, später wasserfreie Oenanthsäure übergeht. Diese wesentliche Verschiedenheit steht der Behauptung von Delffs entgegen, dass beide Fettsäuren identisch, oder dass vielmehr die Oenanthsäure Pelargonsäure, $HO . C_{18} H_{17} O_3$, sey.

Die Pelargonsäure löst sich schwierig in Wasser, ertheilt ihm aber seinen Geruch und Geschmack, in Aether und Alkohol ist sie leicht löslich.

Eine Verbindung von Stickoxyd mit Pelargonsäure wird (nach Chiozza) häufig erhalten, wenn man Rautenöl mit concentrirter Salpetersäure, oder mit solcher, welche mit einem gleichen Volum Wasser verdünnt ist, behandelt. Wenn das Oel 3 bis 4 Stunden mit der Salpetersäure erhitzt war, so wird die obenauf schwimmende ölige Schicht abgenommen, mit Wasser gewaschen und mit concentrirter Kalilauge gesättigt. Aus der dicken und gefärbten Flüssigkeit scheidet sich eine krystallinische Substanz aus, deren Menge bei Zusatz von Wasser sich noch vermehrt; durch Filtriren wird dieser Niederschlag von der Flüssigkeit getrennt (welche letztere zur Darstellung der Pelargonsäure dient), dann mit Aether behandelt, und nun einige Mal aus Alkohol krystallisirt. Dieser Niederschlag ist das Kalisalz der Stickstoffoxyd-Pelargonsäure, $C_{18} H_{18} O_4 . N_2 O_4$; aus der siedenden wässerigen Lösung des Salzes scheidet sich bei Zusatz einer verdünnten Mineralsäure diese eigenthümliche Verbindung ab als ein gelblich gefärbtes in Wasser zu Boden sinkendes Oel, welches durch Trocknen im Wasserbad rein erhalten wird. Diese Säure riecht schwach, nicht der Pelargonsäure ähnlich; sie macht auf Leinwand einen gelben Fleck, und bringt auf Papier einen Fettfleck hervor, der beim Erwärmen verschwindet; in einem

Röhrchen erhitzt, zersetzt die Säure sich unter Entwickelung von brennbaren Gasen und Stickoxyd.

Das Kalisalz, aus welchem die Säure dargestellt ward, krystallisirt in schönen gelben, stark glänzenden, quadratischen Tafeln, es löst sich wenig in kaltem Wasser oder Alkohol, aber leicht beim Erhitzen dieser Flüssigkeiten; rasch erhitzt, brennt das Salz ab, wie ein Gemenge von Kohle mit Salpeter unter Rücklassung von kohlensaurem Kali.

Verwandlungen der Pelargonsäure.

1) Durch Phosphorsuperchlorid. Das Phosphorchlorid wirkt sehr heftig auf Pelargonsäurehydrat ein; es entweicht reichlich Chlorwasserstoffgas, und in Folge der bedeutenden Wärmeentwickelung destillirt eine Flüssigkeit über. Wird dieses farblose Destillat rectificirt und das zuerst Uebergehende so lange abgesondert, bis der Siedepunkt constant ist, so geht dann zuletzt das neue Chlorid über:

Das Pelargonchlorid oder Pelargylchlorid: $C_{18}H_{17}O_2Cl$. Diese Verbindung kann als wasserfreie Chlor-Pelargonsäure angesehen werden: $C_{18}H_{17}\left\{\begin{matrix}O_2\\Cl\end{matrix}\right.$. 1 Aeq. Phosphorsuperchlorid zersetzt sich mit 1 Aeq. Pelargonsäurehydrat in Phosphoroxychlorid und wasserfreie Chlor-Pelargonsäure.

$$\underbrace{PCl_5}_{\text{Phosphorchlorid}} + \underbrace{HO \cdot C_{18}H_{17}O_2}_{\text{Pelargonsäurehydrat}} = \underbrace{P\left\{\begin{matrix}Cl_3\\O_2\end{matrix}\right.}_{\text{Phosphoroxychlorid}} + HCl + \underbrace{C_{18}H_{17}\left\{\begin{matrix}O_2\\Cl\end{matrix}\right.}_{\text{Pelargonchlorid.}}$$

Die Chlor-Pelargonsäure ist eine farblose, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit von durchdringendem Geruch; sie ist schwerer als Wasser und siedet bei 220°. Durch längere Einwirkung von Wasser wird sie zersetzt, unter Bildung von Salzsäure und Pelargonsäurehydrat.

$$\underbrace{C_{18}H_{17}\left\{\begin{matrix}O_2\\Cl\end{matrix}\right.}_{\text{Pelargonchlorid}} + 2HO = HCl + \underbrace{HO \cdot C_{18}H_{17}O_3}_{\text{Pelargonsäurehydrat.}}$$

In Berührung mit Alkohol bildet sich unter Erwärmung neben Salzsäure pelargonsaures Aethyloxyd:

$$\underbrace{C_{18}H_{17}\left\{\begin{matrix}O_2\\Cl\end{matrix}\right.}_{\text{Pelargonchlorid}} + \underbrace{HO \cdot C_4H_5O}_{\text{Alkohol}} = HCl + \underbrace{C_4H_5O \cdot C_{18}H_{17}O_3}_{\text{pelargons. Aethyloxyd.}}$$

Bei Einwirkung von Pelargonchlorid auf trockenes pelargonsaures Natron oder Baryt bildet sich wasserfreie Pelargonsäure: $C_{18}H_{17}O_3$.

$$\underbrace{C_{18}H_{17}\left\{\begin{matrix}O_2\\Cl\end{matrix}\right.}_{\text{Pelargonchlorid}} + \underbrace{NaO \cdot C_{18}H_{17}O_3}_{\text{pelargons. Natron}} = \underbrace{NaCl}_{\text{Chlornatrium}} + \underbrace{2(C_{18}H_{17}O_3)}_{\text{wasserfreie Pelargonsäure.}}$$

Bei Einwirkung von Pelargylchlorid auf benzoësaures Natron bil-

det sich die wasserfreie Pelargon-Benzoësäure $= C_{32} H_{22} O_6$, d. i. $C_{14} H_5 O_3 . C_{18} H_{17} O_3$.

$$\underbrace{C_{18} H_{17} \left\{ \begin{matrix} O_2 \\ Cl \end{matrix} \right.}_{\text{Pelargon-chlorid}} + \underbrace{NaO . C_{14} H_5 O_3}_{\text{benzoës. Natron}} = \underbrace{NaCl}_{\text{Chlornatrium}} + \underbrace{C_{14} H_5 O_3 . C_{18} H_{17} O_3}_{\text{Pelargon-Benzoës.}}$$

Die wasserfreie Pelargonsäure ist bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses Oel, leichter als Wasser; sie wird bei 0° krystallinisch, schmilzt aber schon wieder bei + 5°; in der Kälte hat sie einen schwachen, an den der ranzigen Butter erinnernden Geruch; für sich erhitzt, giebt sie stechende, nach verbranntem Fett riechende Dämpfe; in siedendes Wasser gebracht, ertheilt sie den Dämpfen desselben einen aromatischen schwach weinartigen Geruch, ohne sich dabei in Pelargonsäurehydrat zu verwandeln; bei Einwirkung von nicht zu verdünnten kaustischen Alkalien bildet sich pelargonsaures Alkali.

Die wasserfreie Pelargon-Benzoësäure, das Benzoyl-Pelargonat ist ein farbloses Oel, welches schwerer als Wasser ist; es erstarrt erst unter 0° zu einer butterartigen Masse; in seinen übrigen physikalischen Eigenschaften hat es mit der wasserfreien Pelargonsäure grosse Aehnlichkeit. Bei höherer Temperatur zerfällt die Doppelsäure in wasserfreie Pelargonsäure und Benzoësäure; bei stärkerem Erhitzen giebt sie stechend riechende Dämpfe; einige Zeit der Einwirkung der feuchten Luft ausgesetzt, zersetzt sie sich, indem sich Krystallnadeln von Benzoësäure ausscheiden; ebenso zerfällt sie in Berührung mit Alkalien, indem sich pelargonsaures und benzoësaures Salz bildet.

2) Durch Kali-Kalk. Wird Pelargonsäurehydrat mit etwa dem vierfachen Gewichte Kali-Kalk gemengt, und das Gemenge vorsichtig nach und nach zum schwachen Rothglühen erhitzt, so entweicht viel Gas, es bildet sich eine kleine Menge eines flüssigen Destillats, und im Rückstand findet sich kohlensaures Alkali. Das Gasgemenge brennt mit stark leuchtender Flamme, es enthält Wasserstoff, Sumpfgas und Kohlenwasserstoffe welche nach der Formel $C_n H_n$ zusammengesetzt sind; Brom absorbirt diese letzteren, während Sumpfgas und Wasserstoff entweichen; die durch die Einwirkung von Brom sich bildende Flüssigkeit ist, nachdem durch Kalilauge das überschüssige Brom entfernt ward, bernsteinfarbig, sie enthält etwas Bibrom-Aethylen, $C_4 H_4 Br_2$, welches bei 0° herauskrystallisirt und bei 130° siedet; ferner, und zwar vorwaltend Bibrom-Propylen: $C_6 H_6 Br_2$, welches bei 143 bis 144° siedet, und endlich noch ein wenig Bibrom-Butylen: $C_8 H_8 Br_2$, dessen Siedepunkt bei 160° liegt.

Das bei der Destillation der Pelargonsäure mit Kali-Kalk erhaltene flüssige Destillat beginnt bei 106° zu sieden, und der letzte Theil der Flüssigkeit destillirt bei 136° bis 140° über. Das bei 106° bis 110° übergehende leichte Oel ist Caprylen: $C_{16} H_{16}$ (siehe Supplementband, S. 722). *Fe.*

Pelargonsaure Salze. Die Pelargonsäure verbindet sich mit den Basen zu Salzen, die sich analog verhalten, wie die Salze der ihr näher stehenden homologen Säuren. Die Salze mit Kali und Natron sind in Wasser löslich und krystallisirbar; das Baryt- und Kalksalz sind wenig in Wasser löslich, lösen sich aber in siedendem Alkohol und krystallisiren aus der Lösung.

Pelargonsaures Aethyloxyd: $C_4H_5O . C_{18}H_{17}O_3$. Zur Darstellung dieser Verbindung wird eine alkoholische Lösung von Pelargonsäure mit Salzsäuregas gesättigt; das sich ausscheidende gelbe Oel wird mit Wasser und kohlensaurem Natron gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt. Die so erhaltene Flüssigkeit ist farblos, von 0,86 specif. Gewicht, sie zeigt vorzüglich im verdünnten Zustande einen angenehmen obstartigen Geruch. Der Aether löst sich kaum in Wasser, leicht in Alkohol und Aether; er siedet bei 216⁰ bis 218⁰. Durch Erhitzen mit weingeistiger Kalilösung wird er zersetzt.

Wagner schlägt vor, einen unreinen Pelargonsäureäther vom Geruch der Quitten aus dem rohen Oxydationsproducte des Rautenöls mit Salpetersäure darzustellen, indem man das Oel mit Alkohol und Salzsäure ätherificirt. Nach Hoffmann wird in England auf diese Weise unreiner Pelargonäther dargestellt, um dem Branntwein aus Kartoffeln den Geruch des Whiskys zu geben.

Pelargonsaures Ammoniak. Die Pelargonsäure löst sich in erwärmtem Ammoniak, und bildet eine gallertartige durchsichtige Seife, welche mit einer grösseren Menge warmen Wassers eine milchartige Flüssigkeit giebt, die beim Erkalten gallertartig gesteht, dem Stärkekleister ähnlich; in Alkohol ist die Seife leicht löslich.

Pelargonsaurer Baryt: $BaO . C_{18}H_{17}O_3$. Das Salz wird erhalten durch Verseifen der Säure mittelst kaustischen Baryts, Abwaschen des Niederschlags mit Wasser zur Entfernung der überschüssigen Base, und Umkrystallisiren aus Wasser und Alkohol. Das Salz krystallisirt in grossen, weissen, cholesterinartigen Blättern, es ist wenig in kaltem, leichter in siedendem Wasser oder Alkohol löslich.

Wird pelargonsaurer Baryt der trockenen Destillation unterworfen, so bleibt kohlensaurer Baryt zurück, und es destillirt ein braunes, beim Erkalten erstarrendes Oel über, welches zwischen Papier ausgepresst und aus Aether umkrystallisirt, grosse krystallinische Tafeln von Pelargon: $C_{17}H_{17}O$ oder $C_{34}H_{34}O_2$ giebt.

Pelargonsaures Kupferoxyd: $CuO . C_{18}H_{17}O_3 + 2HO$. Aus der weingeistigen Lösung von pelargonsaurem Ammoniak fällt bei Zusatz von in Wasser gelöstem salpetersauren Kupferoxyd ein grünlich blauer Niederschlag von pelargonsaurem Kupferoxyd nieder; er ist in siedendem Alkohol löslich, und scheidet sich beim Erkalten in grünlich blauen Krystalkörnern ab.

Pelargonsaures Silberoxyd: $AgO . C_{18}H_{17}O_3$. Das Silbersalz wird durch Fällen des in Wasser gelösten Barytsalzes mit salpetersaurem Silberoxyd als ein weisser käsiger Niederschlag erhalten; er ist selbst in kochendem Wasser kaum löslich. *Fe.*

Pelargonsäure, wasserfreie, von Chiozza, siehe Pelargonsäure. Zersetzung durch Phosphorchlorid. *Fe.*

Pelargonsäure-Benzoësäure, Benzoyl-Pelargonat, von Chiozza entdeckt, siehe Pelargonsäure, Verwandlung durch Phosphorchlorid.

Pellutein, von Pelosin und luteum, ist ein Zersetzungsproduct des Pelosins (vergl. d. Art.). Die Zusammensetzung desselben, bei 110⁰ C. getrocknet, entspricht, nach Bödecker, der Formel: $C_{42}H_{21}NO_7$ oder $NH_3(C_{42}H_{18}O_7)$. Durch Einwirkung von feuchter

Luft, Licht und Wärme färbt sich das weisse, pulverige Pelosinhydrat unter Ammoniakentwickelung stark gelb. Um die Zersetzung vollständig zu machen, kocht man mit Wasser und löst dann die Masse in kochendem, absolutem Alkohol, welcher eine huminartige Substanz hinterlässt und beim Erkalten das Pellutein in hell bräunlichgelben Flocken absetzt, die mit kaltem Alkohol gewaschen und dann getrocknet werden.

Gegen Reagentien verhält sich das Pellutein dem Pelosin ganz ähnlich, es unterscheidet sich nur durch Unlöslichkeit in Aether und gelbe Farbe. *Wp.*

Pelopium [1]). Gleichzeitig mit dem Niobium entdeckte H. Rose im Jahre 1844 in dem Tantalit oder Columbit von Bodenmais in Baiern ein, dem Tantal sehr ähnliches Metall, welches er, nachdem er sich überzeugt hatte, dass es mit diesem keineswegs identisch sey, Pelopium nannte. Der Columbit besteht, nach den früheren Untersuchungen Rose's, aus zwei von einander verschiedenen Metallsäuren, der Niobsäure und der Pelopsäure. Nach den damaligen Angaben Rose's erhielt derselbe das Pelopiummetall als schwarze, metallische Krusten beim Erhitzen von Pelopiumchlorid-Ammoniak. Nun ist aber H. Rose bei seinen neuesten Untersuchungen zu dem Resultate gekommen, dass Pelopsäure und Niobsäure nur verschiedene Oxydationsstufen eines und desselben Metalles sind, bei dessen Benennung sich Rose für den Namen Niobium entscheidet. Hiernach wäre das Pelopium aus der Reihe der Metalle auszustreichen, die bislang als Pelopchlorid und Pelopsäure bezeichneten Verbindungen den entsprechenden Verbindungen des Niobiums einzureihen, und eine andere, ihrer Zusammensetzung entsprechende Benennung für dieselben einzuführen, sobald man genaue Kenntniss von der Zahl der Oxydationsstufen des Niobiums und von der Zusammensetzung der sogenannten Pelopsäure und dem derselben correspondirenden Chloride, erlangt hat.

Zu diesem Resultate gelangte Rose durch folgenden Versuch: er verkohlte eine kleine Menge Niobsäure, die aus sehr reinem niobsauren Natron abgeschieden worden war, mit einer sehr grossen Menge von Zucker; die erhaltene Kohlenmasse wurde aufs Neue mit Zucker gemengt und verkohlt, und diese Operation drei- bis viermal wiederholt, um eine sehr innige Mengung der Säure und Kohlenmasse zu erhalten, welche zuerst in einem Strome von gut getrocknetem Kohlensäuregas geglüht und dann, unter Ausschluss aller atmosphärischen Luft, in einem starken Strome von Chlorgas erhitzt worden war. Im Anfange wurde die Kohlenmasse einer nur sehr gelinden Temperatur ausgesetzt. Hierbei wurde aus der reinen Niobsäure, statt des rein weissen Niobchlorids, das reinste gelbe Pelopchlorid, ohne die geringste Spur von Niobchlorid zu geben.

Die Verbindung, welche bisher den Namen Pelopchlorid führte und für ein Sesquichlorid, $Pe_2\,Cl_3$, gehalten wurde, erhält man, nach H. Rose, ganz rein, wenn man die bisherige reine Niobsäure oder auch Pelopsäure mit einer sehr grossen Menge von Zuckerkohle mengt, dieses Gemenge, zur Vertreibung der geringsten Spuren von Feuchtig-

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LX, S. 206; Bd. LXVIII, S. 165. — Jahresber. v. Liebig u. Kopp, $18^{47}/_{48}$, S. 405. — Annalen der Physik Bd. LXIX, S. 115; Bd. XC, S. 456.

keit, in einem Strome von trockener Kohlensäure einer sehr starken Glühhitze aussetzt, das Gemenge in diesem Gase erkalten lässt, darauf die Kohlensäure vollständig durch einen sehr raschen Strom von Chlorgas austreibt und zuletzt, nachdem alle Theile des Apparates mit Chlorgas angefüllt sind, eine sehr gelinde Hitze giebt. Nur bei ganz genauer Befolgung dieser Vorschrift erhält man das rein gelbe Pelopchlorid, bei der geringsten Abweichung jedoch bilden sich Gemenge von sogenanntem Pelop- und weissem Niobchlorid. Was die Menge der Kohle im Verhältniss zur angewandten Säure betrifft, so muss man zur Erzeugung des gelben Chlorids soviel Stärkemehl oder Zucker anwenden, dass nach der Verkohlung die Menge der Kohle drei- bis viermal soviel beträgt, als das Gewicht der angewandten Säure. Ganz vorzüglich aber hat man darauf zu sehen, dass die Absorption des Chlorgases bei einer Temperatur stattfindet, bei welcher sich das gebildete Chlorid noch nicht verflüchtigen kann. Ist die Temperatur höher, so bildet sich grösstentheils weisses, sogenanntes Niobchlorid.

Zur Darstellung grösserer Mengen des gelben Pelopchlorids kann man 12 — 15 Gramm Säure auf einmal dazu verwenden; bei so bedeutenden Quantitäten ist es jedoch rathsam, die Säure zuerst mit Stärkemehl zu verkohlen, die erhaltene Masse zu zerreiben, dann noch ein- bis zweimal mit Zucker zu mengen und zu verkohlen. Zur Ausführung dieser Operation ist eine 5 Fuss lange und 3/4 Zoll Durchmesser haltende Glasröhre erforderlich. Mit dem Erhitzen derselben mittelst Kohlenfeuer verfährt man gerade wie bei der Analyse organischer Körper und muss man bei jedem neuen Auflegen von Kohlen immer nur eine möglichst niedrige Temperatur geben. Am Ende der Operation, wenn es sich darum handelt, alles Chlorid aus der Kohle auszutreiben, giebt man, nachdem das Hindurchströmen des Chlorgases hinreichend lange angedauert hat, eine recht starke Hitze. Sobald man aber anfangs an irgend einer Stelle zu stark erhitzt, so erzeugt sich augenblicklich etwas von dem weissen Niobchlorid.

Das Pelopchlorid ist ein fester Körper, von etwas gelberer Farbe, als das Tantalchlorid, mit dem es sehr viel Aehnlichkeit hat; es sublimirt sich bei 125° C. in Nadeln und schmilzt bei 212° C. zu einer gelben Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einem krystallinischen Haufwerk erstarrt. Ist es nach dem obigen Verfahren einmal gebildet, so verwandelt es sich unter keinen Umständen mehr in das weisse Niobchlorid, wenn nämlich der Apparat mit reinem Chlorgase angefüllt ist. Befindet sich jedoch in dem Apparate noch etwas Kohlenoxydgas, so erzeugt sich zwar beim Erhitzen kein Niobchlorid, allein das gelbe Chlorid verflüchtigt sich in diesem Falle nach dem Schmelzen nicht vollständig, sondern hinterlässt eine geringe Menge der dem Chlorid entsprechenden Säure. Das Pelopchlorid stösst an der Luft Dämpfe von Chlorwasserstoffsäure aus, zerfliesst aber nicht. Frisch bereitet, zischt dasselbe, wenn es mit Wasser übergossen wird, und zerfällt dabei in Pelopsäurehydrat und Chlorwasserstoffsäure, welche in der Menge, in welcher sie sich hierbei bildet, eine sehr geringe Spur von Pelopsäure auflöst. — In Chlorwasserstoffsäure löst sich das Pelopchlorid; die Auflösung trübt sich nach längerer Zeit und gerinnt. In Wasser ist das Ganze nicht vollkommen auflöslich; die filtrirte Auflösung opalisirt und enthält viel Pelopsäure, welche aus der Flüssigkeit durch Kochen fast vollständig gefällt wird. Kocht man dagegen Pe-

lopchlorid mit Chlorwasserstoffsäure, so erhält man eine unklare Auflösung, die nicht zu einer Gallerte gerinnt, auf Zusatz von Wasser erhält man jedoch alsdann eine klare Flüssigkeit, welche durch Kochen nicht getrübt wird (H. Rose). Uebergiesst man Pelopchlorid mit sehr viel Wasser, so scheidet sich beim Kochen Pelopsäure vollständig, aber nicht in coagulirten Flocken ab; die Flüssigkeit geht langsam durchs Filter und lässt sich daher nur schwierig filtriren. — Bei Behandlung des Pelopchlorids mit concentrirter Schwefelsäure löst es sich in derselben auf; die Auflösung trübt sich durchs Kochen und bildet beim Erkalten eine Gallerte. Verdünnt man dieselbe mit Wasser, so löst sich in saurem Wasser ein Theil der Pelopsäure auf, wird aber das Ganze gekocht, so enthält die abfiltrirte Flüssigkeit fast nichts von derselben. Setzt man Schwefelsäure zu einer chlorwasserstoffsauren Auflösung des Pelopchlorids, so entsteht keine Fällung in der Kälte, wohl aber beim Kochen (H. Rose). — In kochender Kalilauge ist das Pelopchlorid löslicher als Tantalchlorid; auch eine Auflösung von kohlensaurem Kali löst eine nicht unbedeutende Menge von Pelopsäure beim Kochen aus dem Pelopchlorid. Das Pelopchlorid wird schon in der Kälte durch Schwefelwasserstoffgas geschwärzt und geht, unter Abscheidung von Chlorwasserstoffgas, in Pelopsulfid über.

Was die Darstellung des weissen Chlorids, des bisherigen Niobchlorids betrifft, so erhält man dasselbe, nach Rose, fast rein, wenn man die Säure aus dem Columbit oder aus dem Samarskit, oder auch die durch Zersetzung des weissen oder des gelben Chlorids vermittelst Wasser erhaltene Säure mit einer nicht zu grossen Menge von Zucker verkohlt, das Gemenge, nach dem Einfüllen in ein sehr weites Glasrohr, in einer Atmosphäre von Kohlensäure glüht, dann sogleich, ohne vorher erkalten zu lassen, den Kohlensäureapparat mit einem Chlorentwickelungsapparat, aus welchem schon alle atmosphärische Luft vertrieben worden ist, vertauscht, und darauf eine so starke Hitze giebt, als das Glasrohr zu ertragen im Stande ist. Nach sehr kurzer Zeit zeigt sich das Sublimat des weissen Chlorids; gegen das Ende der Operation bildet sich jedoch immer eine kleine Menge des gelben Chlorids. War vorher alles Kohlenoxydgas durch überschüssiges Chlor verjagt, so kann durch gelindes Erwärmen das gelbe Chlorid vom weissen abgetrieben werden. Durch Zersetzung des letzteren mittelst Wassers wird die entsprechende Oxydationsstufe, die bisherige Niobsäure, erhalten.

Aus diesen Resultaten folgt nun unzweifelhaft, dass in dem Pelopchlorid und Niobchlorid, sowie in den aus denselben vermittelst Wassers dargestellten Säuren dasselbe Metall enthalten ist. Beide aber, die Chloride wie die Säuren, verhalten sich ganz verschieden von einander und können, einmal gebildet, nicht, oder nur auf Umwegen in einander verwandelt werden. Dass indessen beide nicht blosse isomerische Modificationen einer und derselben Verbindung sind, geht daraus hervor, dass, nach Rose, das Pelopchlorid einen grösseren Chlorgehalt als das Niobchlorid, und folglich auch die Pelopsäure einen höheren Sauerstoffgehalt, als die Niobsäure besitzt.

Wenn es auch bis jetzt auf keine Weise gelungen ist, durch oxydirende Mittel die Niobsäure in Pelopsäure zu verwandeln, so scheint es doch, dass durch gewisse, aber nur wenige reducirende Mittel der dem gelben Chloride entsprechenden Säure etwas Sauerstoff entzogen wer-

den könne (H. Rose). Auch spricht Rose die Möglichkeit aus, dass das von ihm bereitete weisse Chlorid eine geringe Menge Sauerstoff enthalten könne und daher als ein Acichlorid zu betrachten sey.

Pelopsäure. Mit diesem Namen belegte man bisher die dem gelben Pelopchlorid entsprechende Sauerstoffverbindung. Nach Rose's neuesten Untersuchungen ist jedoch diese Verbindung als die höchste bis jetzt bekannte Oxydationsstufe des Niobiums zu betrachten, da dieselbe einen grösseren Sauerstoffgehalt als die Niobsäure besitzt, mit welcher sie denselben Grundstoff, das Niobium, gemein hat.

Die beste Methode, um die Pelopsäure im reinen Zustande zu erhalten, ist, nach H. Rose, die, dass man die aus dem Columbit erhaltene Säure nach der bereits beschriebenen Methode in gelbes Chlorid verwandelt und hieraus, durch Behandlung desselben mit Wasser, die Säure darstellt.

Die Pelopsäure bildet ein weisses Pulver, welches während des Erhitzens eine gelbliche Farbe annimmt, die indessen beim Erkalten wieder vollständig verschwindet. Das durch Zersetzung des Chlorids mittelst Wasser erhaltene Hydrat zeigt beim Glühen eine Lichterscheinung, nicht so die aus der schwefelsauren Verbindung erhaltene Pelopsäure. — Rose unterschied bisher drei verschiedene Zustände der Pelopsäure: den amorphen, wenn frisch bereitetes Pelopchlorid mit Wasser behandelt wird, mit dem höchsten specif. Gewichte; einen krystallinischen Zustand der Säure, wenn sie sich bei langsamer Zersetzung des Chlorids an der Luft bildet, mit geringerem specif. Gewichte; und endlich noch einen zweiten krystallinischen Zustand bei derjenigen Säure, welche der Hitze des Porcellanofens ausgesetzt war, mit einem constanten specif. Gewichte. Bemerkenswerth ist, dass die amorphe Pelopsäure, dem Feuer eines Windofens ausgesetzt, ein bedeutend grösseres specif. Gewicht erhält, und zwar im Allgemeinen ein um so höheres, je länger die hohe Temperatur anhielt, dass sie aber unter Einwirkung des Feuers des Porcellanofens wieder specifisch leichter wird, indem sie dabei in den krystallinischen oder krystallisirten Zustand übergeht. Rose hat das specif. Gewicht der Pelopsäure zwischen 5,495 und 6,725 gefunden.

Die aus dem gelben Chloride durch Behandeln mit Wasser erhaltene Säure ist in der verdünnten Chlorwasserstoffsäure, welche sich zugleich bildet, etwas löslich; die geglühte Säure aber, sowie die geglühten pelopsauren Alkalien sind in Chlorwasserstoffsäure, sowie in Sauerstoffsäuren unlöslich. Beim Schmelzen der Säure mit zweifach-schwefelsaurem Kali löst sie sich in diesem Salze auf und bildet damit nach dem Erkalten eine amorphe Masse; behandelt man dieselbe mit kochendem Wasser, so bleibt die Pelopsäure, verbunden mit Schwefelsäure, zurück. Digerirt man die pelopsauren Alkalien mit zweifach-schwefelsaurem Ammoniak, welchem man eine bedeutende Menge concentrirter Schwefelsäure zugesetzt hat und erhitzt bis zur Verflüchtigung eines Theils der letzteren, so erhält man einen klaren, dicken Syrup, welcher sich klar und vollständig in Wasser auflöst, beim Kochen jedoch scheidet sich alle Pelopsäure als voluminöse Masse daraus ab. Versetzt man die Auflösung eines pelopsauren Alkalis mit überschüssiger Chlorwasserstoffsäure, so wird die anfangs gefällte Pelopsäure zu einer opalisirenden Flüssigkeit aufgelöst, aus welcher sich die Säure bei Zusatz von Ammoniak zum Theil niederschlägt (H. Rose).

Wird geglühte Pelopsäure mit Kalihydrat im Silbertiegel zusammengeschmolzen, so löst sie sich darin zu einer klaren, in Wasser löslichen Masse auf, beim Zusammenschmelzen mit Natronhydrat aber erhält man eine trübe, undurchsichtige Masse, aus welcher das Wasser nur überschüssiges Natron, und keine Spur von Pelopsäure auszieht. Unterwirft man, nach Entfernung des gelösten Natrons, die ungelöste Masse einer abermaligen Behandlung mit Wasser, so wird dieselbe von letzterem nun zu einer fast klaren, wenig opalisirenden Flüssigkeit aufgelöst, bestehend aus pelopsaurem Natron. Diese Verbindung kann in Krystallen erhalten werden, wenn man die Lösung vorsichtig mit Natronlauge, worin sie unlöslich ist, versetzt. — Beim Zusammenschmelzen der Pelopsäure mit kohlensaurem Kali entsteht eine in Wasser nicht vollständig lösliche Masse, welche indessen weit weniger saures Salz zurücklässt, als unter gleichen Umständen das tantalsaure Kali. Concentrirt man die Lösung des pelopsauren Kalis durch Abdampfen, so tritt fast gar keine Trübung ein; selbst wenn man diese Operation fortsetzt, bis die Masse trocken geworden ist, und den Rückstand stark erhitzt, so erhält man gleichwohl durch Wasser wieder eine fast klare Lösung. Durch dieses Verhalten unterscheidet sich das pelopsaure Kali wesentlich von dem tantalsauren Kali, welches nach gleicher Behandlung beim Auflösen in Wasser einen beträchtlichen Rückstand hinterlässt. Aus der durch Zusammenschmelzen der Pelopsäure mit kohlensaurem Natron erhaltenen Masse löst Wasser fast nur kohlensaures Natron auf, in welcher Auflösung das pelopsaure Natron fast ganz unlöslich ist. Charakteristisch für diese Verbindung ist, dass eine klare Auflösung derselben sich an der Luft nicht von selbst trübt (H. Rose).

Leitet man durch die Auflösung eines pelopsauren Alkalis Kohlensäure, so entsteht erst nach sehr langer Zeit ein Niederschlag von saurem pelopsauren Alkali. Dieses ist sehr voluminös, der gefällten Thonerde ähnlich, und bildet nach dem Trocknen eine hornartige Masse. Durch eine kochende Lösung von Kalihydrat und kohlensaurem Kali wird das noch feuchte saure Salz grösstentheils aufgelöst. — Die Auflösung eines pelopsauren Alkalis wird durch Chlorammonium nur sehr unvollständig gefällt; enthält die Auflösung kohlensaures Alkali, so entsteht durch jenes Reagens gar kein Niederschlag.

Da dies Verhalten der Pelopsäure zu den meisten Reagentien fast vollkommen mit dem der Niobsäure übereinstimmt, so kann in Betreff desselben auf den Artikel „Niobium“ verwiesen werden.

In ihrem Verhalten vor dem Löthrohre weicht die Pelopsäure insofern von der Niobsäure ab, als sie mit Phosphorsalz in der inneren Flamme ein klares braunes Glas giebt, welches sich durch Zusatz von Eisenvitriol blutroth färbt.

Das Schwefelpelop wird erhalten, wenn man über glühende Pelopsäure einen Strom von Schwefelwasserstoffgas leitet, oder auch schon durch Einwirkung dieses Gases auf Pelopchlorid in der Kälte. Es bildet eine schwarze Masse, welche durch trockenes Chlorgas in der Kälte nicht angegriffen, in der Hitze aber zersetzt wird. *Gr.*

Pelopverbindungen s. Pelopium.

Pelosin, syn. Cissampelin. Diese organische Basis wurde

1838 von **Wiggers**[1]) in der Wurzel einer amerikanischen Menispermee, *Cissampelos Pareira Lam.*, entdeckt. **Bödecker** fand die Zusammensetzung des Pelosins $C_{36}H_{21}NO_6$ oder $NH_3 (C_{36}H_{18}O_6)$, das Atomgewicht = 3741,46[2]).

Man erhält das Pelosin, nach **Wiggers**, folgender Maassen: die zerkleinerte Grieswurzel wird wiederholt mit Wasser ausgekocht, das mit etwas Schwefelsäure angesäuert ist. Die vereinigten, braunen Decocte fällt man nach dem Erkalten mit kohlensaurem Natron. Der braungelbe Niederschlag wird ausgewaschen, wieder in Schwefelsäure gelöst, die Lösung mit Thierkohle behandelt und wiederum mit kohlensaurem Natron niederschlagen. Das Präcipitat ist jetzt blassgelb. Man trocknet und zerreibt dasselbe, und behandelt es darnach wiederholt mit Aether, der weder Alkohol noch Wasser enthält. Die dadurch erhaltene Lösung wird auf Wasser gegossen und der Aether abdestillirt. Das auf dem Wasser zurückbleibende Pelosin löst man in Essigsäure. Die verdünnte Lösung giebt mit kohlensaurem Natron einen rein weissen Niederschlag.

Das Pelosin ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Aether. Die Lösungen reagiren alkalisch und neutralisiren Säuren vollkommen.

Das essigsaure Pelosin giebt permanente Niederschläge mit kohlensaurem Ammoniak, phosphorsaurem Natron, Gerbstoff und Zinnchlorür. Die mit Aetzkali, Aetzammoniak und kohlensaurem Natron erhaltenen Niederschläge sind im Uebermaass des Fällungsmittels auflöslich, jedoch nur der erste mit Leichtigkeit. Platinchlorid giebt einen gelblichweissen, Goldchlorid einen schmutzig gelben Niederschlag unter gleichzeitiger violetter Färbung der überstehenden Flüssigkeit und Ausscheidung von Gold. Salpetersäure von 1,25 verwandelt das Pelosin in eine zähe, braungelbe, in Wasser unlösliche Masse.

Das Pelosin verwandelt sich unter Aufnahme von 2 At. Wasser leicht in ein Hydrat. Man erhält dasselbe unter anderen, wenn die farblose Auflösung des Pelosins in Aether auf Wasser gegossen und der Aether abdestillirt wird; auch schon durch längere Berührung der Aetherlösung mit Wasser, ferner durch Fällung des in Alkohol gelösten Pelosins mit Wasser, durch Niederschlagen eines Pelosinsalzes mit Aetzkali, Waschen und gelindes Trocknen des Niederschlags. Es ist locker wie Magnesia, in Aether unlöslich, unkrystallisirbar und verliert sein Hydratwasser bei 100° C. vollständig, wobei das Pelosin als eine lockere, weisse Masse zurückbleibt, die in wasserfreiem Aether völlig löslich ist.

Das reine Pelosin sowohl wie das Hydrat und die Salze desselben sind unter Einfluss von Wärme und feuchter Luft sehr leicht zersetzbar und färben sich mit der Zeit immer dunkler. Alkalien befördern die Zersetzung (s. d. Art. **Pellutein**). Im vollkommenen trockenen Zustande scheint sich das Pelosin gut zu halten.

Bödecker hat einige Salze des Pelosins dargestellt und analysirt:

Chlorwasserstoffsaures Pelosin, $C_{36}H_{21}NO_6, HCl + 2HO$, erhält man, wenn in die klare Lösung des bei 120° C. getrockneten Pelosins in reinem Aether so lange trockenes Chlorwasserstoffgas ge-

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXIII, S. 81.

[2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIX, S. 37.

leitet wird, bis die Lösung sauer reagirt. Die Verbindung scheidet sich als weisser, flockiger Niederschlag ab, den man rasch abfiltrirt und ununterbrochen mit reinem Aether auswäscht, bis er ein etwas feuchtes Lackmuspapier nicht mehr röthet. Er wird sofort unter einer Glasglocke über concentrirter Schwefelsäure getrocknet. Alsdann stellt das Salz ein weisses Pulver dar, welches in Wasser und Weingeist leicht löslich ist und aus beiden Lösungen firnissartig zurückbleibt. Es ist sehr hygroskopisch und nimmt durch Anziehen von Wasser, ohne feucht zu werden, ein geschmolzenes, bernsteinartiges Ansehen an.

Pelosin-Platinchlorid, $C_{36}H_{21}NO_6, HCl + PtCl_2$, wird durch Fällen einer alkoholischen Lösung des reinen chlorwasserstoffsauren Pelosins mit Platinchlorid erhalten und ist ein blassgelbes, völlig amorphes, sehr elektrisches Pulver. Bei stärkerem Erhitzen schmilzt es unter Verbreitung eines sehr unangenehmen Geruchs nach Leucolin und Carbolsäure.

Chromsaures Pelosin, $C_{36}H_{21}NO_6, HO . CrO_3 + HO$, entsteht durch Fällung von salzsaurem Pelosin mit saurem chromsauren Kali als flockiger, lebhaft gelber Niederschlag, der beim Auswaschen und Trocknen, selbst unter der Luftpumpe, dunkler wird. Beim Erhitzen auf 80° C. wird das Salz dunkelbraun, etwas über 100° C. zersetzt es sich unter Entwickelung von Leucolin und Carbolsäure und Hinterlassung von Kohle, mit Chromoxyd gemengt. *Wp.*

Pennin, ein nach seinem Vorkommen in den Penninischen Alpen benanntes, zum Chlorit-Geschlechte gehöriges Mineral, für welches sich aus Schweizer's Analyse (33,07 Kieselerde, 9,69 Thonerde, 11,36 Eisenoxydul, 32,34 Talkerde und 12,58 Wasser) das stöchiometrische Formel-Schema

$$4[3(RO) . SiO_3] + (RO) . Al_2O_3$$

ergiebt; eine Zusammensetzung also, die sich durch 4 Atome Serpentin und 1 Atom eines neutralen Hydro-Talk-Aluminates ausdrücken lässt, und welche dieses Mineral als ein Glied der Chlorit-Reihe darstellt, deren Species durch das allgemeine Formel-Schema

$$[m\,3(RO) . SiO_3] + n[(RO) . Al_2O_3]$$

ausgedrückt werden können. Man sehe hierüber den Artikel Isomorphismus, polymerer, Bd. IV, S. 187 und 188. — Der Pennin hat eine rhomboëdrische Krystallform (Rhomboëderkante = 63° 15′, Descloiseaux), gehört also dem hexagonalen Krystallsysteme an, und sollte hiernach optisch einaxig seyn. Die Untersuchung hat aber ergeben, dass derselbe zwei optische Axen besitzt [1]). Jede Spaltungs-Lamelle desselben (parallel der geraden Abstumpfung des Rhomboëders, d. h. parallel der hexagonalen basischen Fläche) giebt sich vollkommen als ein optisch zweiaxiger Körper zu erkennen; mithin entspricht die Anordnung der Molecüle in einer solchen Lamelle der äusseren Form des Krystalles durchaus nicht. Wir werden daher auf die Vorstellung geleitet: ein Penninkrystall bestehe aus einer grossen Anzahl blätteriger Individuen von einer anderen morphologischen Beschaffenheit als die, welche der äusseren Gestalt des Gesammt-Krystalls zukommt. Dadurch ist der Begriff einer Paramorphose (s. d.) gegeben, und zwar

---

[1]) Der Paramorphismus und seine Bedeutung in der Chemie, Mineralogie und Geologie, von Th. Scheerer, S. 58 — 60. — Dieses Wörterbuch Bd. VI, S. 84.

— für den vorliegenden Fall — einer homoaxen Paramorphose von blätteriger Structur.

Nahe verwandt mit dem Pennin, doch nicht damit identisch, ist der Ripidolith (G. Rose's Chlorit). Aus den Analysen dieses Minerals von v. Kobell, Varrentrapp, Brüel und Delesse lässt sich das Formel-Schema

$$2[3(RO) . SiO_3] + (RO) . Al_2O_3$$

ableiten, entsprechend einer Verbindung von 2 Atomen Serpentin mit 1 Atom neutralem Hydro-Talk-Aluminat. Der Ripidolith enthält also nur halb so viel Serpentin-Atome wie der Pennin. Dennoch stehen sich die Krystallformen beider Mineralien so nahe, dass sie als homöomorph zu betrachten sind. (Der Rhomboëderwinkel beim Ripidolith = 65° 50′, G. Rose.)

Zwischen Pennin und Ripidolith, in chemischer Beziehung, nimmt der Chlorit Werner's (G. Rose's Ripidolith) seine Stelle ein. Varrentrapp's und v. Kobell's Analysen desselben führen zu dem Formel-Schema

$$3[3(RO) . SiO_3] + (RO) . AlO_3,$$

was gleich ist einer Verbindung von 3 Atomen Serpentin mit 1 Atom neutralem Hydro-Talk-Aluminat. Der Chlorit krystallisirt in hexagonalen Tafeln, jedoch ohne rhomboëdrische Combinationen.

Beim Ripidolith und Chlorit finden ganz dieselben Beziehungen zwischen äusserer Krystallform und innerer Molecular-Structur statt, wie beim Pennin. Alle Spaltungs-Lamellen dieser hexagonalen Mineralien sind, trotz ihres äusserlichen Auftretens als einaxige Körper, entschieden optisch zweiaxig. Hiernach sind wir berechtigt, die drei Haupt-Repräsentanten des Chlorit-Geschlechtes zu den paramorphen Bildungen zu zählen. Sie gehören zu den zahlreichen Belegen für die erklärliche Thatsache: dass es besonders die wasserhaltigen Mineralien plutonischer Gesteine sind, welche als Paramorphosen angetroffen werden [1]). Natürlich konnten nur diejenigen dieser Mineralien eine paramorphe Gestalt annehmen, welche sich sogleich bei ihrer Entstehung (Festwerdung, Erstarrung) zu Krystallen individualisirten. Andere derselben gelangten als formlose (zum Theil kugelige) Massen in den festen Zustand; diese treffen wir jetzt als blätterig-nadelförmig- oder verworren-krystallinische Aggregate, denen der äussere Stempel einer Paramorphose — die umhüllende Krystallgestalt — fehlt. Letzteres ist bei zahlreichen Mineralspecies, z. B. bei manchen wasserhaltigen Augiten und Amphibolen, bei vielen talk- und serpentinartigen Mineralien, und unter anderen auch beim Pektolith (s. d.), Stellit (Osmelith), Kirwanit u. s. w. der Fall. *Th. S.*

Pentathionsäure s. Thionsäuren.

Pepsin, Verdauungsferment, Magenferment. — Mit diesem Namen bezeichnet man eine, bis jetzt nur im Magensaft und den denselben absondernden Drüsen der Magenschleimhaut nachgewiesene Substanz, deren charakteristische Eigenschaft darin besteht, dass sie, in Verbindung mit einer Säure einen lösenden und zugleich chemisch

---

[1]) Der Paramorphismus u. s. w. S. 35 — 37. — Dieses Wörterbuch Bd. VI, S. 71 und 83.

umwandelnden Einfluss, auf eiweissartige Körper und aus denselben hervorgegangene Substanzen und Gewebe ausübt. Auf dieser Eigenschaft beruht nach allen bisherigen Untersuchungen im Wesentlichen die im Magen vor sich gehende Verdauung der sogenannten proteinhaltigen Nahrungsmittel.

Trotz vielfacher Bemühungen gelang es bisher nicht, ein unzweifelhaft völlig reines Pepsin darzustellen; im Gegentheil haben jene Versuche dazu geführt, dass verschiedene Bearbeiter des Stoffes, durch Modificationen der Darstellungsmethode, Substanzen als Pepsin isolirten, deren wechselndes Verhalten gegen Reagentien auf bestimmte Beimengungen schliessen lässt.

Nachdem Eberle[1]) durch Versuche über künstliche Verdauung, das Vorhandenseyn eines eigenthümlichen Verdauungsprincips im Magensaft wahrscheinlich gemacht, gelang es Schwann[2]) aus dem wässerigen Auszuge der Drüsenhaut des Magens einen durch Quecksilberchlorid fällbaren Stoff zu gewinnen, dessen angesäuerte, wässerige Lösung kräftig verdauend auf geronnene Proteinsubstanzen wirkte, und nannte denselben Pepsin.

Ausgedehntere Untersuchungen über Ursprung, Beschaffenheit und Wirksamkeit des Magenferments stellte Wasmann[3]) an. Die Bereitungsmethode ist folgende: Labdrüsenhaut vom Schweinsmagen wird durch mehrstündige Digestion mit Wasser bei 30 — 35° C., und Abwaschen mit kaltem destillirten Wasser gereinigt; darauf wiederholt mit kaltem destillirten Wasser digerirt, bis Fäulniss eintritt. Die gemischten Filtrate geben eine schleimige, durchsichtige, neutral reagirende Flüssigkeit, welche mit essigsaurem Bleioxyd oder Sublimat ausgefällt wird. Beim Zersetzen des in Wasser suspendirten Niederschlags geht die an das Metalloxyd gebundene organische Substanz in Lösung, aus welcher, nachdem sie im Wasserbade stark eingeengt ist, Alkohol Pepsin als flockigen Niederschlag fällt. Diese Masse ist lufttrocken ein gelbliches, gummiähnliches, wenig hygroskopisches Pulver; ihre wässerige Lösung reagirt sauer, von etwas zurückgehaltener Säure des zur Fällung benutzten Metallsalzes. In Alkohol ist sie völlig unlöslich, da die vom Pepsinniederschlag abfiltrirte alkoholische Lösung keine digestiv wirkenden Stoffe mehr enthielt. Nach Wasmann löst $^1/_{60000}$ dieses Pepsins in schwach salzsaurer Flüssigkeit geronnenes Eiweiss in 6 — 8 Stunden; ebenfalls leichtlösend wirkt es auf leimgebendes Gewebe und Knorpel. Eine leichte Trübung neutralisirter, wässeriger Pepsinlösung durch Mineralsäuren und Wiederverschwinden derselben im Ueberschuss der Säure, giebt schon Wasmann an; Pappenheim[4]), der nach etwas abweichender Methode ein ohne Zweifel albuminhaltiges Pepsin darstellte, führt als Eigenschaften desselben noch Fällbarkeit durch Eisen- und Kupfervitriol und einige andere Reagentien an, in deren Ueberschuss sich der entstandene Niederschlag ebenfalls wieder lösen soll. Vogel[5]) stellte mit nach Wasmann's Methode, mit essigsaurem Bleioxyd erhaltenem Pepsin, welches er durch

---

[1]) Physiologie der Verdauung. Würzburg, 1834.
[2]) Annal. der Phys. Bd. XXXVIII, S. 358.
[3]) De digestione nonnulla, Berol. 1839.
[4]) Die Verdauung. Breslau, 1839.
[5]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXVIII, S. 30.

anhaltendes Erhitzen auf dem Wasserbade von daran haftender Essigsäure befreite, eine Elementaranalyse an, deren Ergebniss (in 100 Thln. Substanz etwa 56,9 C, 5,7 H, 20,9 N, 16,5 O) ebenso wenig wie die von ihm dargestellte vermeintliche Salpstersäure-Pepsinverbindung Aufklärung über die wahre Beschaffenheit des Verdauungsfermentes geliefert haben.

Spätere Forscher über Verdauung, Frerichs, Lehmann u. A., haben sich weniger mit den vorläufig ziemlich undankbaren Versuchen zur Reindarstellung des Magenferments, als mit dem Studium seiner Wirksamkeit in natürlichem und sogenanntem künstlichen Magensaft beschäftigt. Frerichs weist überdies die Mängel der Darstellungsmethode aus Magenschleimhaut, anstatt aus möglichst reinem Labsaft nach [1]). Ueber seine mit Labsaft angestellten Versuche s. d. Art. Magensaft.

Bidder und Schmidt [2]) erhielten ein kalkhaltiges, übrigens wahrscheinlich ziemlich reines Magenferment, indem sie Magensaft mit Kalkwasser neutralisirten, filtrirten, das Filtrat zur Oeldicke abdampften und mit viel wasserfreiem Alkohol ausfällten. Der Niederschlag, in Wasser gelöst, gab erst mit einem ansehnlichen Ueberschuss von Sublimat eine bleibende Fällung, welche durch Schwefelwasserstoff zersetzt wurde. Die durch Abdampfen des Filtrats gewonnene, schwach gelbliche Substanz konnte, ohne sich zu zersetzen, bis 170° C. erhitzt werden. Nach einigen damit vorgenommenen Elementaranalysen, denen Bidder und Schmidt übrigens selbst keinen anderen Werth beilegen, als den eine ungefähre Uebersicht über die Zusammensetzung der Substanz zu gewinnen, bestehen 100 Theile aus etwa 53,0 C, 6,7 H, 17,8 N, 22,5 O. Aus dem Magensaft von Hunden stellten jene Forscher diese Substanz in weit grösserer Quantität dar, als aus dem von Herbivoren. Ziemlich allgemein begnügte man sich bisher, die unbekannte Wirkungsweise des Pepsins mit dem Namen einer Fermentwirkung zu belegen. Nur C. Schmidt [3]) hat, gestützt auf interessante Analogien, auf Versuche mit künstlicher und natürlicher Verdauungsflüssigkeit, sowie auf Wasmann's Beobachtungen über Vernichtung der digestiven Eigenschaften des Pepsins durch Entziehung der freien Säure mittelst Alkali, durch Zersetzung in hoher Temperatur u. s. w. den Versuch gemacht, eine Erläuterung des Vorganges zu geben, welche bis jetz noch wenig Beifall gefunden hat. Er betrachtete das Verdauungsprincip als eine aus Salzsäure und Wasmann's säurefreiem Pepsin bestehende, sogenannte gepaarte Verbindung, Chlorpepsinwasserstoffsäure. *V — r.*

Pereirin ist der Name eines von Goos aus der Pereirarinde dargestellten Alkoloids, dessen Zusammensetzung bis jetzt nicht ermittelt worden [4]). Der Baum, von welchem die Rinde abstammt, gehört zur Familie der Apocyneen und wächst in den meisten Ländern von Südamerika, namentlich in Brasilien, wo er *Pingnaciba*, *Páo peate*, *Páo Pereira* genannt wird. Nach Riedel ist er eine noch nicht bestimmte Art der Gattung *Cerbera*. Die Rinde wird von dem Stamme und den

---

[1]) Handwörterb. der Physiol. Bd. III, S. 785.
[2]) Verdauungssäfte und Stoffwechsel. S. 45.
[3]) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. LXI, S. 311.
[4]) Berl. Jahrb. Bd. XLII, S. 95.

Aesten in grossen, sehr langen Stücken gewonnen, welche fast nur aus Bastlagen bestehen, die sich leicht in sehr feine, biegsame Blättchen zerreissen lassen. Sie wird in Brasilien als Färbemittel angewandt.

Nach Goos stellt man das Pereirin auf folgende Art dar: die Rinde wird wiederholt mit Wasser ausgezogen, welches mit Schwefelsäure angesäuert ist. Die vereinigten Flüssigkeiten fällt man mit Ammoniak und behandelt den gewaschenen und getrockneten Niederschlag mit Alkohol, wobei ein hellbrauner Rückstand bleibt, der grösstentheils aus phosphorsaurem und schwefelsaurem Kalk besteht. Von der spirituösen Lösung wird der Alkohol abdestillirt und der Rückstand zum Extract eingedickt. Dieser Extract ist in Salzsäure vollkommen löslich, lässt sich aber mit Kohle nicht entfärben. Man fällt abermals mit Ammoniak und behandelt den Niederschlag mit Aether, worin er grösstentheils löslich ist. Der Aether wird abdestillirt, das braune Residuum in Salzsäure gelöst und aus dieser Lösung das Alkaloid endlich noch einmal mit Ammoniak gefällt.

Nach dem Trocknen stellt das Pereirin ein gelblich weisses, ins Röthliche spielendes Pulver dar, welches erst allmälig auf der Zunge einen bitteren, herben Geschmack entwickelt. In Wasser ist es kaum löslich, doch wird dasselbe dadurch bitter. In Alkohol und Aether löst es sich leicht, die Auflösungen trocknen zu einer hellbraunen, extractähnlichen Masse ein, ohne merkbare Spuren von Krystallisation. Im Platinlöffel erhitzt, schmilzt das Pereirin zu einer blutrothen Flüssigkeit und entwickelt darnach stark riechende Dämpfe, ähnlich wie schmelzendes Chinin. *Wp.*

Peridot s. Olivin.

Periklas (von περί, herum, ringsherum, und κλάειν, spalten, in Bezug auf seine vollkommene Spaltbarkeit nach allen drei Dimensionen des Raumes, d. h. nach den Flächen eines Würfels) hat Scacchi ein von ihm entdecktes, sehr interessantes Mineral genannt, welches sich uns im Wesentlichen als krystallisirte Talkerde darstellt. Nach einer Analyse des genannten Forschers, und nach vier Analysen Damour's enthält dasselbe 89,04 — 93,86 Talkerde und 8,56 — 5,97 Eisenoxydul. Es bildet reguläre Octaëder von der erwähnten, tesseralen Spaltbarkeit, von dunkelgrüner Farbe, Glasglanz, mehr oder weniger vollkommener Durchsichtigkeit und Feldspathhärte. Specif. Gewicht = 3,75. In gepulverter Gestalt löst es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur in Säuren. Die Krystalle des Periklases kommen in einem — aus 4 At. kohlensaurer Kalkerde und 1 At. kohlensaurer Talkerde bestehenden — Dolomite des Monte Somma vor.

Die durch dieses Mineral dargelegte Thatsache: dass MgO, und folglich auch FeO und MnO, eine tesserale Krystallform besitzen, kann durch folgende Schlüsse noch erweitert werden.

1) Da MgO und CaO in vielen Mineralien einander isomorph (homöomorph) vertreten, und da unter anderem $MgO . CO_2$ homöomorph mit $CaO . CO_2$, so ist es höchst wahrscheinlich, dass auch CaO eine tesserale — wenn auch nicht gerade eine octaëdrische — Krystallform besitzt. Dasselbe findet in Bezug auf KO und NaO statt, welche in zahlreichen Mineralien (besonders Silicaten) eine gewisse Isomorphie mit CaO und MgO zeigen. Endlich kann auf die tesse-

rale Form des in vielen seiner Verbindungen isomorph mit KO und NaO auftretenden NH_4O geschlossen werden (s. Bd. IV, S. 151 u. f.). Resultat: MgO, FeO, MnO — CaO, KO, NaO, NH_4O können in Formen des regulären Systems krystallisiren.

2) In Formen desselben Systems krystallisiren bekanntlich: CaF, KF, NaF, sowie KCl, NaCl (alle meist in Würfeln, seltener in Octaëdern). Es lässt sich hieraus folgern: dass die, in gewissen Mineralien auftretenden Fluor- und Chlormetalle der genannten Art, entsprechende Mengen der Oxyde dieser Metalle vertreten. Unter anderem ist dies in vielen Glimmern (s. Glimmer), Turmalinen, Amphybolen, im Humit (s. Olivin), Apathit u. s. w. der Fall.

3) Die Verbindungen $MgO . Al_2O_3$ (Spinell); MgO, $FeO . Al_2O_3$ (Pleonast); $MgO . Fe_2O_3$ (Chlorospinell); $FeO . Fe_2O_3$ (Magneteisen) und $FeO . Cr_2O_3$ (Chromeisen) krystallisiren alle tesseral, in regulären Octaëdern. Die hexagonal krystallisirenden Substanzen Al_2O_3, Fe_2O_3 und Cr_2O_3 haben sich hier also der tesseralen Gestalt von MgO und FeO untergeordnet. Aber wenn eine einfache binäre Verbindung [1]) in der Krystallform des einen ihrer Bestandtheile auftritt, so muss auch ihr anderer Bestandtheil eine gleiche — oder wenigstens doch sehr ähnliche — Gestalt anzunehmen vermögen. Folglich müssen auch Al_2O_3, Fe_2O_3 und Cr_2O_3 im Stande seyn, tesseral zu krystallisiren, also einer gleichen Dimorphie wie Kohlenstoff, Palladium, Iridium u. s. w. unterliegen. Wahrscheinlich sind noch mehrere andere Körper, von denen dies bis jetzt nicht direct nachgewiesen ist, dieser Dimorphie fähig. Da MnS tesseral krystallisirt, und da ein Gleiches von der Verbindung 2FeS + NiS (Eisennickelkies) bekannt ist, so kann dies auch von FeS angenommen werden. Durch den Magnetkies (in reinster Gestalt wohl = FeS) und durch den Haarkies = NiS dürfte aber zugleich eine hexagonale Form von FeS dargethan seyn. Ferner ist es wahrscheinlich, dass das Halbschwefelkupfer, Cu_2S, welches bekanntlich sowohl tesserale als rhombische Gestalt anzunehmen vermag, ausserdem noch hexagonal auftreten kann, in welcher Form es durch einen Blätterdurchgang nach einer Richtung ausgezeichnet ist [2]). Resultat: es giebt eine ganze Reihe dimorpher — und vielleicht trimorpher — Körper, deren Krystallformen dem regulären und hexagonalen Systeme angehören (und zwar, in Bezug auf letzteres, besonders derjenigen Abtheilung hexagonaler Körper, welche durch basische Spaltbarkeit charakterisirt ist). Wir wollen diese Substanzen als regulär-hexagonal dimorphe bezeichnen.

4) Auch die Talkerde scheint ein regulär-hexagonal dimorpher Körper zu seyn. Obwohl uns, durch den Periklas, nur die eine ihrer Formen durch directe Beobachtung bekannt ist, so können wir zur Kenntniss der anderen auf indirectem Wege gelangen. Im Brucit, einem Minerale von hexagonaler Form und der chemischen Zusammensetzung $MgO . HO$, hat sich die sonst tesserale Talkerde in die hexagonale Form des mit ihr verbundenen Wassers gefügt. Nach dem in

---

[1]) Unter einfach binärer Verbindung wird hier eine solche verstanden, welche von jedem ihrer beiden Bestandtheile nur ein Atom (oder Doppel-Atom) enthält.
[2]) Der Paramorphismus und seine Bedeutung S. 120.

3) ausgesprochenen allgemeinen Gesetze muss also auch Mg O hexagonal krystallisiren können.

5) Der Hydrargillit (Gibbsit) krystallisirt hexagonal und besteht aus $Al_2 O_3$. 3 Ḣ O, welche Zusammensetzung, im Sinne des polymeren Isomorphismus, ausgedrückt werden kann durch (Ḣ O) . $Al_2 O_3$ [1]). Es tritt also hier die polymere Base (Ḣ O) in derselben — hexagonalen — Form auf, in welcher auch das Wasser unter gewöhnlichen Verhältnissen krystallisirt. Wenn diese Base vermögte, zugleich auch eine tesserale Gestalt anzunehmen, so würde die Verbindung (Ḣ O) . $Al_2 O_3$ gewiss ebenso gut in regulären Octaëdern krystallisiren, wie Mg O . $Al_2 O_3$ (man sehe unter 3), und es würden sich Spinelle, Magneteisen oder Chromeisen mit einem Gehalte an basischem Wasser nachweisen lassen. Diese Mineralien wurden bisher aber stets in einem völlig wasserfreien Zustande beobachtet [2]). Resultat: die mit Mg O polymer-isomorphe Base (Ḣ O) scheint stets eine hexagonale Form anzunehmen, und in dieser Form die hexagonale Talkerde (man sehe 4) zu ersetzen.

6) Das zuletzt gewonnene Resultat erhält durch die folgenden Thatsachen noch anderweitige Belege. Die wichtigsten und, zum Theil, verbreitetsten Mineralien, in welchen das die Talkerde ersetzende basische Wasser [3]) auftritt, sind:

a) Chlorid nebst Ripidolith, Pennin und einigen verwandten Species; b) die Talke; c) Nephelin; d) die hexagonalen Glimmer; e) die nicht hexagonalen Glimmer; f) Feldspäthe; g) Aspasiolith nebst Pinit, Chlorophyllit, Gigantolith, Praseolith, Fahlunit u. a.; h) Serpentin; i) Villarsit; k) Epidot (s. Pistazit) nebst dem ihm homöomorphen Orthit und Allanit; l) die Amphibole; m) Augite u. s. w.

Von diesen Species haben a — d hexagonale Krystallformen (der Talk bildet wenigstens anscheinende hexagonale Tafeln von 120⁰ C.), e — m aber Krystallformen anderer Art (rhombische oder monoklinoëdrische), welche durch gewisse Hauptwinkel von annähernd 120⁰ C. charakterisirt sind. Bei e — g beträgt ∞P sehr nahe 120⁰ C.; bei h ist $\breve{P}\infty = 119^0$; bei i, $\infty P = 120^0$; bei k, $\infty P \infty : \infty P 2 = 121^1/_2{}^0$; bei l, $\infty P = 124^0$, zugleich aber $(2 P \infty') = 120^1/_2{}^0$ C.; und was m betrifft, so ist bekanntlich die Augitform ableitbar aus der Amphibolform. Durch dieses charakteristische Auftreten eines Prismen-Winkels von annähernd 120⁰ C. bei den Hauptformen aller dieser talkerde- und wasserhaltigen Mineralien, gewinnt es noch mehr Wahrscheinlichkeit: dass Talkerde und basisches Wasser einander in hexagonaler Gestalt ersetzen. Indirect wird dies noch dadurch bestätigt: dass in der, an Talkerde und damit isomorphen Basen zum Theil so reichen Gruppe der Granaten und Idokrase bisher niemals basisches Wasser angetroffen wurde. Die hexagonale Form des letzteren hat sich der tesseralen Form des Granats und der quadratischen

---

[1]) Dass das Wasser im Hydrargillit wirklich die Rolle einer mit Talkerde isomorphen Base spielt, wird noch dadurch bestätigt, dass dieses Mineral zu den Paramorphosen gehört. (Man sehe: Der Paramorphismus u. s. w. S. 59, Anmerkung.)

[2]) Dagegen enthält der Hydrargyllit, nach einigen Beobachtern, kleine Mengen von Talkerde, welche — bei der schwierigen Trennung der Talkerde von der Thonerde — vielleicht beträchtlicher sind, als sie gefunden wurden.

[3]) Der Paramorphismus, S. 98 u. f.

des Idokrases nicht unterzuordnen vermocht. — Wäre die — schon durch so manche andere Thatsachen als beseitigt zu erachtende — frühere Ansicht einiger Forscher die richtige, dass das Wasser in die oben angeführten Mineralien erst nach ihrer ursprünglichen Bildung eingedrungen sey (was bei gewissen derselben sich schon a priori als eine Unbegreiflichkeit gestaltet): so wäre es völlig unerklärlich, wie das Wasser z. B. den schwer zersetzbaren Cordierit in Aspasiolith umgewandelt haben soll, während es doch die weniger schwer zersetzbaren und zum Theil ebenso talkerdereichen Granaten und Idokrase gänzlich verschont hat.

Wenn auch einige der hier gezogenen Schlüsse, wegen noch unzureichender Beobachtung, nicht mit vollkommenster Sicherheit ausgerüstet sind, so geben uns dieselben jedenfalls ein anschauliches Bild interessanter Verhältnisse, und können späteren Beobachtern Gelegenheit zu einem pro oder contra bieten. *Th. S.*

Periklin nannte man früher einen durch Kaligehalt (bis zu etwa 2,5 Proc.) ausgezeichneten Albit (s. d.). Seitdem man aber weiss, dass Feldspäthe von der Zusammensetzung $RO . SiO_3 + Al_2O_3 . 3 SiO_3$ mit sehr verschiedenen Abstufungen ihres relativen Kali- und Natron-Gehaltes im Gliede RO vorkommen, dürfte die Aufstellung einer vermittelnden Species zwischen Orthoklas und Albit ihre Schwierigkeiten haben; um so mehr, als gänzlich natronfreie Orthoklase und gänzlich kalifreie Albite mindestens zu den grossen Seltenheiten gehören. *Th. S.*

Perlasche s. Potasche.

Perlglimmer. Nach der Mohs'schen Nomenclatur giebt es einen hemiprismatischen Perlglimmer, Margarit (s. d.) und einen axotomen Perlglimmer, Pyrodmalith (s. d.) *Th. S.*

Perlsäure, i. e. Kohlensäure.

Perlsalz nannte Haupt das officinelle phosphorsaure Natron, weil es, vor dem Löthrohre geschmolzen, beim Erkalten undurchsichtige perlartige Kugeln bildet. *Wp.*

Perlsinter, ein wegen seiner kugeligen Beschaffenheit so benannter Kieselsinter (s. d.). *Th. S.*

Perlspath, eine Art Bitterspath (s. d.).

Perlstein s. Pechstein.

Perowskit. Nach den Analysen von Jacobson und Brooks ist dieses Mineral im Wesentlichen neutraler titansaurer Kalk, $CaO . TiO_2$, welcher mit etwas titansaurem Eisenoxydul gemischt zu seyn pflegt (2,06 — 4,79 FeO). Jedoch dürfte ein Theil dieses Eisens, als Eisenglanz, Magneteisen oder Titaneisen, bloss beigemengt seyn, und dadurch dem Minerale die eisenschwarze, mit metallischem Glanz und Undurchsichtigkeit verbundene Farbe ertheilen, mit welcher es so häufig angetroffen wird. Im reinsten Zustande müsste der Perowskit wohl farblos und durchsichtig, oder doch weiss und durchscheinend seyn. Der von Brooks analysirte besass eine dunkelbraune Farbe; andere

Perowskite sind grau. Von Säuren wird das Mineral nur wenig angegriffen, durch Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali aber vollständig zersetzt. — Der Perowskit krystallisirt in Hexaëdern mit unvollkommner cubischer Spaltbarkeit. Findet sich mit schönem grossblättrigen Chlorit und Magneteisen in Chloritschiefer eingewachsen zu Achmatowsk bei Natoust im Ural. Er erhielt seinen Namen nach Herrn v. Perowski in Petersburg. *Th. S.*

Peroxyd ist die jetzt eben nicht mehr gebräuchliche Benennung für die höhere Oxydationsstufe eines Metalles, während die niedere Protoxyd heisst. Demnach ist Eisenprotoxyd gleichbedeutend mit Eisenoxydul und Eisenperoxyd mit Eisenoxyd. In gleicher Weise hat man auch die Namen: Perchlorid, Persulfid (s. d. Art. Protoxyd). *Wp.*

Persio, Cudbear, Cutbear. Eine violette oder purpurviolette Farbe, welches als trockenes Pulver im Handel vorkommt; sie unterscheidet sich von der Orseille nur dadurch, dass sie trocken und pulverig ist, während diese im breiigen Zustand verkauft wird. Sie wird wie Orseille (s. d. Art.) aus verschiedenen Flechten dargestellt; sobald sich der Farbstoff durch Einwirkung von Ammoniak und Luft in hinreichender Masse gebildet hat, wird die feuchte Masse getrocknet und dann zermahlen. Nach einem Cuthbert Gordon, welcher die Fabrikation dieses Flechtenfarbstoffs um 1760 oder 1770 in England (Leith) oder Schottland (Glasgow) wieder in Aufnahme gebracht haben soll, wurde die Farbe Cudbear oder Cutbear genannt. *Fe.*

Perubalsam s. Balsam, peruvianischer.

Perubalsamöl s. Cinnamain Suppl.

Peruvin. Dieser Körper ist, nach Frémy [1]), ein Zersetzungsproduct des Perubalsams oder vielmehr des Perubalsamöls (Cinnameins), welches letztere den Hauptbestandtheil des Balsams ausmacht (vergl. d. Art. Balsam, peruanischer, Suppl. S. 437). Seine Zusammensetzung entspricht der Formel: $C_{18}\,H_{12}\,O_2$.

Man erhält das Peruvin, nach Frémy, indem man Cinnamein, $= C_{54}\,H_{26}\,O_8$, mit concentrirter Kalilauge behandelt und die erstarrte Masse in Wasser wieder auflöst. Das Peruvin scheidet sich alsdann auf der Oberfläche in Gestalt eines leichten, flüchtigen Oels ab. Die Reaction ist ganz einfach: das Kali zersetzt das Cinnamein in 2 At. Zimmtsäure und 1 At. Peruvin: $C_{54}\,H_{26}\,O_8 = 2\,C_{18}\,H_7\,O_3 + C_{18}\,H_{12}\,O_2$.

Nach Plantamour wird das Perurin etwas anders dargestellt. Man verseift nämlich das Cinnamein mit alkoholischer Kalilösung, löst die Seife in Wasser, wobei sich auf der Oberfläche eine ölige Schicht abscheidet, und destillirt. Zuerst geht ein schweres, wasserklares, aromatisches, stark lichtbrechendes Oel über, bei fortgesetzter Destillation kommt eine hellgelbe Flüssigkeit, die leichter ist als Wasser und weniger aromatisch riecht. Diese ist das Peruvin. Scharling [2]) stellte dasselbe auf ähnliche Weise dar, indem er ein Gemisch von 1 Thl. Perubalsam mit 2 — 3 Thln. Kalilauge von 1,3 specif. Gewicht, welches

---

[1]) Compt. rend. 1838, Nr. 20. — Annal. de chim. et de phys. 1839, Févr. p. 180.
[2]) Oversight af kongl. danske Vidensckabernes Forhandl, 1849, p. 9.

24 Stunden gestanden, der Destillation unterwarf. Das Destillat bestand aus Wasser und zwei ölartigen Körpern, einem schwereren und einem leichteren. Letzterer ist das Peruvin. Es riecht dem Anis ähnlich, schmeckt süsslich aromatisch und siedet bei ungefähr + 180° C. Beim Abkühlen bis zu — 15° C. erstarrt es. Scharling betrachtet es als einen zusammengesetzten Aether nach der Formel: $C_4 H_5 O + C_{32} H_{19} O_3 = 2$ At. Peruvin $2\, C_{18} H_{12} O_2$. *Wp.*

Petalit (von πέταλον, Blatt, um dadurch die vorherrschende Deutlichkeit des einen Blätterdurchganges anzudeuten), ein durch seinen Lithiongehalt ausgezeichnetes Mineral, in welchem Arfvedson im Jahre 1817 dieses Alkali entdeckte. Nach den mittleren Resultaten der Analysen von Hagen und Rammelsberg enthält der Petalit 77,22 — 77,79 Kieselerde, 17,47 — 18,58 Thonerde, 2,67 — 3,30 Lithion und 2,29 — 1,19 Natron. Hiernach bleibt es ungewiss, ob das entsprechende Sauerstoff-Verhältniss $SiO_3 : Al_2O_3 : RO = 20 : 4 : 1$ oder $18 : 4 : 1$ sey, welchen Proportionen eine Zusammensetzung von respective 78,27 — 76,43 Kieselerde, 17,42 — 18,90 Thonerde, 3,17 — 3,44 Lithion und 1,14 — 1,23 Natron entspricht, wobei auf 1 At. Natron 6 At. Lithion angenommen wurden. Die chemischen Formeln, durch welche diese Zusammensetzungen ausgedrückt werden, sind:

$$3\,RO\,.\,4\,SiO_3 + 4\,(Al_2O_3\,.\,4\,SiO_3) \quad . \; . \; . \quad (1)$$
und $$3\,(RO\,.\,2\,SiO_3) + 4\,(Al_2O_3\,.\,3\,SiO_3) \quad . \; . \; . \quad (2).$$

Die erste dieser Formeln hat für sich, dass hiernach der Petalit doppelt so viel Kieselerde als der Spodumen (s. d.) enthält; während die zweite derselben eine einfachere Form besitzt. — Von Säuren wird der Petalit nicht angegriffen. Vor dem Löthrohre schmilzt er leicht und färbt dabei die Flamme roth. Letztere Reaction tritt besonders deutlich hervor, wenn er mit einem Gemenge von Flussspath und saurem schwefelsauren Kali geschmolzen wird (s. Löthrohr, Bd. IV, S. 954). — Von röthlich oder graulich weisser Farbe, Glasglanz und auf der vollkommenen Spaltungsfläche Perlmutterglanz. Härte zwischen Feldspath und Quarz. Specif. Gewicht = 2,425. — Findet sich auf der schwedischen Insel Utöe. Auch zu York in Canada soll derselbe vorkommen.

Ein durch seine morphologischen Verhältnisse, wie G. Rose gezeigt hat, mit dem Petalit sehr nahe verwandtes Mineral ist der Kastor Breithaupt's, welchen Plattner zusammengesetzt fand aus 78,012 Kieselerde, 18,856 Thonerde, 0,613 Eisenoxyd und 2,760 Lithion, mit Spuren von Kali und Natron. Hieraus ergiebt sich mit grosser Schärfe das Sauerstoff-Verhältniss $SiO_3 : Al_2O_3 : RO = 27 : 6 : 1$, entsprechend der Formel:

$$LiO\,.\,3\,SiO_3 + 2\,(Al_2O_3\,.\,3\,SiO_3).$$

Vergleicht man damit die beiden oben aufgestellten Formeln für den Petalit, so ergiebt sich die Formel (2) als die wahrscheinlichere. Da nämlich, nach G. Rose, beide Mineralien übereinstimmende Blätterdurchgänge besitzen, also für isomorph angesehen werden können, so lässt sich vermuthen, dass auch ihre Sauerstoff-Proportionen und Formeln in einem gewissen einfachen Verhältnisse zu einander stehen. Es sind nun die Sauerstoff-Verhältnisse

	SiO_3	Al_2O_3	RO
des Petalit nach Formel (1)	= 20 :	4 :	1,
desselben nach Formel (2)	= 18 :	4 :	1,
des Kastor	= 27 :	6 :	1

und es ist 18 = $^2/_3$. 27, und 4 = $^2/_3$. 6, wonach der Petalit zwei Drittel des Kieselerde- und Thonerde-Gehaltes vom Kastor besitzt. Auch in einigen ihrer äusseren Eigenschaften sind beide Mineralien einander ähnlich, namentlich in der Härte und im specif. Gewicht. Letzteres ist = 2,39 (2,38 — 2,40). Dagegen ist das Ansehen beider Species sehr verschieden, indem der Kastor fast ganz wie Quarz (Bergkrystall) erscheint. Findet sich mit Pollux (s. d.) in Drusenräumen des Gneuses auf der Insel Elba. *Th. S.*

Petersilienöl wird durch Destillation des Petersiliensamens mit Wasser erhalten. Nur einzelne Tropfen desselben erhalten sich durch Adhäsion auf der Oberfläche des Wassers, weshalb man geglaubt hat, der Petersiliensamen liefere ein leichtes und ein schweres Oel. Es ist farblos oder blass grünlichgelb, riecht stark nach dem Samen und löst sich leicht in Alkohol, Aether und Oelen. Eine Auflösung desselben in Wasser bildet die officinelle *Aqua petroselini.* Beim Abkühlen setzen sich weisse, seideglänzende, nadelförmige Krystalle des Stearoptens oder Petersiliencamphors daraus ab. Auch ohne Abkühlung erscheinen dieselben nach einiger Zeit. Nachdem diese Krystalle aus Alkohol umkrystallisirt sind, schmelzen sie bei + 30° C. und erstarren wieder bei + 21° C.; bei + 300° C. gerathen sie ins Sieden, färben sich braun und gestehen dann erst wieder bei + 18° C. Ihre Zusammensetzung ist, nach Blanchet und Sell [1]), = $C_6 H_7 O_2$ oder $C_{12} H_{14} O_4$.

Nach Löwig [2]) zerfällt das rohe Petersilienöl bei der Destillation mit Wasser in zwei Oele, ein flüssiges, welches übergeht, und ein festes, welches in der Retorte zurückbleibt. Wird das Oel für sich der Destillation unterworfen, so fängt es bei + 210° C. an zu sieden, der Siedepunkt steigt aber fortwährend in dem Maasse, als der in der Retorte befindliche Theil sich verdickt. Zuletzt kommt man dahin, dass derselbe völlig erstarrt, ohne dass eine Zersetzung bemerkbar ist. Unterwirft man das zuerst Uebergegangene von Neuem einer fractionirten Destillation, so bekommt man zuletzt ein farbloses, leichtflüssiges Oel, welches leichter ist als Wasser, ausgezeichnet nach Petersilie riecht und zwischen + 160° und 170° C. siedet. Die Zusammensetzung dieses Oels fand Löwig

C	87,28	88,08
H	11,84	11,84
	99,12	99,92.

Es absorbirt Salzsäuregas und färbt sich zugleich. Der feste Rückstand in der Retorte sieht wie ein braunes Harz aus. Um das ihm noch anhängende flüssige Oel zu entfernen, kocht man ihn mit Alkohol, worin er sich nur schwierig ablöst und setzt Wasser zu. Das flüssige Oel scheidet sich dann in Tropfen auf der Oberfläche ab, die feste Substanz wird in Flocken niedergeschlagen. Nachdem man dieselbe

[1]) Annal. der Pharm. Bd. VI, S. 259; VII, S. 154.
[2]) Annal. der Physik, Bd. XLVI, S. 53.

durch längeres Schmelzen im Wasserbade getrocknet hat, erscheint sie als eine braune, in dünnen Lagen durchscheinende, harzige Masse, ohne Geruch und Geschmack, die weder mit Wasserdämpfen übergeht, noch für sich ohne Zersetzung destillirbar ist. Die Zusammensetzung derselben ist nach Löwig = $C_{12} H_{16} O_3$. Wahrscheinlich entsteht der Petersiliencamphor aus diesem Körper durch Oxydation. *Wp.*

Petinin[1]); Petenin. Eine flüchtige organische sauerstofffreie Base, 1848 von Anderson im Thieröl (*Oleum animale Dippeli*) aufgefunden. Die Zusammensetzung dieser Base sollte, nach Anderson, $C_8 H_{10} N$ seyn; Gerhardt hielt diese Formel, da sie mit seinen und Laurent's Ansichten nicht vereinbar ist, für nicht zulässig, er glaubte, die richtige Formel sey $C_8 H_{11} N$. Danach kann das Petinin ein Butylamin oder Butyliak sein: $\left.\begin{matrix} C_8 H_9 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$, oder es ist mit diesem wenigstens isomer, auch isomer mit dem Biäthylamin: $\left.\begin{matrix} C_4 H_5 \\ C_4 H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N$. Weitere Untersuchungen haben noch zu entscheiden, ob das Petinin mit einer dieser Basen identisch ist.

Das Petinin ist von Anderson aus käuflichem Knochenöl dargestellt; das Knochenöl wird erhalten durch Verkohlung der mit Wasser ausgekochten und daher fettfreien Knochen in eisernen Cylindern und Rectification des öligen Destillats. Das so erhaltene käufliche Knochenöl ist dunkelbraun, fast schwarz, etwas grünlich schillernd, nur in sehr dünnen Schichten das Licht durchlassend. Durch Rectification dieses Oels, bis etwa $^2/_5$ der Masse übergegangen sind, erhält man neben etwas ammoniakalischem Wasser ein gelbes Oel, welches die flüchtigen Basen enthält, deren Gemenge noch nicht 1 Proc. des käuflichen Oels beträgt. Um diese Basen auszuziehen, wird das Oel mit Schwefelsäure, welche mit dem zehnfachen Gewicht Wasser verdünnt ist, unter öfterem Umschütteln 8 bis 14 Tage in Berührung gelassen. In der so erhaltenen rothbraunen sauren wässerigen Flüssigkeit ist ausser den Basen und Pyrrhol noch ein nicht basisches Oel gelöst; die Lösung wird deshalb nach Zusatz von etwas Schwefelsäure in offenen Gefässen von Porcellan oder Kupfer gekocht, es bildet sich hierbei ein braunes Harz, welches ein heftiges Stossen der Flüssigkeit verursacht, diese wird daher abgegossen und nach Zusatz von Wasser von Neuem gekocht, bis alles Pyrrhol ausgetrieben ist; es wird nun die Lösung von der Harzmasse abfiltrirt und mit einem Alkali gesättigt, wodurch sich eine ölige Schicht abscheidet, welche nach Ammoniak und nach faulenden Seekrebsen riecht. Die ganze Flüssigkeit wird umdestillirt, so lange sich das übergehende Oel in dem wässerigen Destillat noch löst. Das Destillat wird darauf mit festem Kalihydrat versetzt, bei dessen Lösung sich Petinin nebst anderen flüchtigen Basen in Form einer öligen Schicht abscheidet, welches Oel mittelst des Scheidetrichters von der wässerigen Flüssigkeit getrennt werden kann. Die

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. LXX, S. 35. — Pharm. Centralbl. 1848, S. 773. Philosoph. Magaz. XXXIII, S. 174.

wässerige alkalische Flüssigkeit enthält auch noch etwas Petinin und wird daher nochmals destillirt, wobei zuerst reines Petinin mit Wasser übergeht, von welchen es durch Zusatz von Kalihydrat wieder getrennt wird. Die zuerst erhaltene ölige Schicht der unreinen Basen wird für sich destillirt, und das hierbei zwischen 70⁰ und 100⁰C. Uebergehende für sich aufgefangen. Das so gewonnene Oel enthält vorzüglich Petinin, ausserdem noch etwas Ammoniak und andere Stoffe; es wird mit dem unreinen Petinin, welches bei der Rectification der wässerigen Lösung von Kalihydrat erhalten und durch erneuten Zusatz von Kalihydrat abgeschieden ist, vereinigt und darauf wiederholt rectificirt, und immer nur der flüchtigere Theile des Destillats für sich aufgefangen, bis der Siedpunkt constant ist. Die so dargestellte ölige Base ist das reine Petinin, sie wird in nur geringer Menge aus dem Knochenöl erhalten.

Das Petinin ist eine wasserhelle, wie Aether dünnflüssige Substanz, das Licht stark brechend; es hat einen scharfen stechenden Geruch wie Ammoniak, der in verdünntem Zustande dem der faulen Aepfel ähnlich ist; schmeckt heiss und stechend; siedet bei ungefähr 79⁰C.; löst sich in Wasser, Weingeist und Aether in jedem Verhältniss, ebenso in verdünnter Kalilösung, aber nicht in concentrirter Kalilauge; es ist auch in Oelen löslich.

Concentrirte Salpetersäure löst das Petinin in der Kälte, wie es scheint, ohne Zersetzung; beim Erhitzen entwickelt sich salpetrige Säure, es wird dabei jedoch nur wenig Petinin zerstört.

Chlorkalklösung wirkt schon in der Kälte auf Petinin ein, die Flüssigkeit bleibt farblos, es entwickelt sich jedoch ein sehr stechender Geruch.

Wenn Bromwasser auf Petinin getröpfelt wird, so bildet sich neben bromwasserstoffsaurem Petinin, welches sich in der wässerigen Flüssigkeit löst, ein zu Boden sinkendes schweres Oel, welches nicht näher untersucht und vielleicht Tribrompetinin ist.

Das Petinin ist eine starke Base, die stärkste von den im Knochenöl enthaltenen; es verbindet sich mit stärkeren Säuren unter Wärmeentwickelung; es fällt das Eisenoxyd aus seinen Salzen, ebenso das Kupferoxyd, ein Ueberschuss der Base löst wie Ammoniak das letztere Oxyd mit blauer Farbe. Die Petininsalze sind leicht krystallisirbar, und verändern sich nicht an der Luft; sie sind sublimirbar, wenn die Säure flüchtig ist; in Wasser sind sie alle löslich.

Chlorwassersoffsaures Petinin. Wasserfreies Petinin löst sich in Salzsäure unter starker Erhitzung, es bildet sich ein in feinen Nadeln sublimirbares Salz, welches leicht löslich in Wasser ist.

Chlorwasserstoffsaures Goldchlorid. Die Lösung des Petinins wird durch Goldchlorid blassgelb gefällt, der Niederschlag löst sich nicht beim Kochen der Flüssigkeit.

Chlorwasserstoffsaures Petinin-Platinchlorid: $C_8 H_{11} N, H Cl + Pt Cl_2$. Platinchlorid fällt die concentrirte, aber nicht die verdünnte Lösung von Petinin in Salzsäure; der Niederschlag ist blassgelb; er wird durch Umkrystallisiren aus kochender Lösung gereinigt. Das Doppelsalz ist ziemlich leicht in kaltem, sehr leicht in heissem Wasser löslich; aus einer heiss gesättigten wässerigen Lösung krystallisirt es in goldgelben Schuppen, ähnlich dem Jodblei. Die wässerige Lösung wird durch Kochen nicht zersetzt.

Chlorwasserstoffsaures Petinin-Quecksilberchlorid. Eine

wässerige Lösung von Petinin giebt auf Zusatz von Quecksilberchlorid einen weissen Niederschlag, der sich in viel heissem Wasser, leichter in Weingeist löst; er krystallisirt beim Erkalten der Lösungen, aus der weingeistigen in schön silberglänzenden Blättchen.

Die wässerige Lösung des Doppelsalzes wird beim Kochen zersetzt, es entweicht Petinin und es fällt ein weisses Pulver nieder, welches sich in der Kälte leicht schon in verdünnter Salzsäure löst. Diese Verbindungen sind nicht weiter untersucht.

Salpetersaures Petinin. Eine Lösung von Petinin in verdünnter Salpetersäure hinterlässt beim Abdampfen ein weisses Salz, welches beim Erhitzen eine Sublimation von feinen wolligen Krystallen giebt.

Schwefelsaures Petinin. Eine neutrale Lösung von Petinin in Schwefelsäure verliert beim Abdampfen Petinin und wird sauer; die zur Syrupsdicke abgedampfte Flüssigkeit erstarrt blätterig krystallinisch; die Krystalle reagiren sauer, sie sind hyrgoskopisch und leicht in Wasser löslich. *Fe.*

Petrefacten, Versteinerungen, nennt man die fossilen Pflanzen- und Thier-Ueberreste, aus denen die organische Materie mehr oder weniger verschwunden und durch unorganische Stoffe, Versteinerungsmittel, ersetzt ist. Auch versteht man zuweilen darunter, obwohl weniger richtig, die fossilen Abdrücke dieser Ueberreste in verschiedenen Gesteinen und Gebirgsmassen. Die Entstehung der Petrefacten, in ihrer Allgemeinheit aufgefasst, ist nicht schwierig zu erklären. Abgestorbene Thier- und Pflanzenkörper wurden während verschiedener geologischen Perioden in Schuttmassen und chemische Niederschläge eingebettet und hier im Laufe langer Zeiträume der Einwirkung von Quell- und Tagewässern, und überhaupt von Flüssigkeiten ausgesetzt, welche verschiedenartige Stoffe aufgelöst enthielten. Zwischen diesen und den organischen wie unorganischen Bestandtheilen jener Reste fand entweder eine chemische Wechselwirkung oder auch wohl eine nur physische Einwirkung statt, in Folge welcher Niederschläge oder Absätze innerhalb der organischen Körper gebildet, und gleichzeitig dabei die ursprünglichen Bestandtheile der letzteren mehr oder weniger verdrängt wurden. Als die bei weitem am häufigsten auftretenden Versteinerungsmittel finden wir, wie sich schon a priori vermuthen lässt, kohlensauren Kalk und Kieselerde. Die meisten Versteinerungen sind durch Calcification und Silicification entstanden. Seltener vorkommende Versteinerungs- und, in einzelnen Fällen Vererzungsmittel sind: Schwerspath, Strontianspath, Gyps, Flussspath, talk- und chloritähnliche Substanzen, Schwefelkies, Blende, Bleiglanz, Kupferkies, Buntkupfererz, Kupferglanz, Zinnober, Eisenoxyd, Manganoxyd, Zinkspath, kohlensaures Bleioxyd, phosphorsaures Eisenoxydul (Eisenblau) und gediegenes Kupfer. Die ehemaligen Bestantheile jener Wässer, aus welchen sich diese versteinernden und vererzenden Präcipitate — die zum Theil wieder neuen chemischen Veränderungen unterlagen — gebildet haben, sind uns grösstentheils nicht hinlänglich bekannt; und folglich können detaillirte Erklärungen von der Entstehung jeder einzelnen der Versteinerungsarten nicht ohne Hypothesen gegeben werden. Nur so viel sehen wir, dass die Bildung der Petrefacten im Allgemeinen eine vollkommene Analogie mit der der Pseu-

domorphosen durchblicken lässt, und dass die umfassendste Definition der letzteren auch die Petrefacten in sich begreifen muss. Individuenreste und ganze Individuen des Thier-, Pflanzen- und Mineralreichs waren, innerhalb der hydropermeablen Partien der Erdrinde, chemischen und physischen Einflüssen ausgesetzt, durch welche ihre Masse mehr oder weniger verändert, ihre Form aber erhalten wurde. — Noch niemals sind als Versteinerungsmittel die, als Hauptbestandtheile krystallinischer Silicatgesteine vorkommenden Mineralien, wie Feldspath, Glimmer, Hornblende, Augit u. s. w., angetroffen worden. Wäre die Bildung dieser Gesteine und Silicate, wie Bischoff annimmt, überall auf nassem Wege geschehen, dann wäre kein Grund vorhanden, warum wir nicht eben so gut wie verkieselte und verkalkte, stellenweise auch verfeldspathete, verglimmerte und verhornblendete Thier- und Pflanzenreste antreffen sollten! — Ueber das Auftreten der verschiedenen Versteinerungsmittel sehe man Blum's Pseudomorphosen, erster und zweiter Nachtrag. *Th. S.*

Petrol, Petroleum s. Steinöl.

Petrolen, Petrolène, ist ein flüchtiges Oel, welches Boussingault[1]) aus dem Erdöl von Bechelbrunn im Elsass durch Destillation erhielt. Zusammensetzung = $C_{20} H_{16}$. Es ist blassgelb, in Alkohol wenig, in Aether leicht löslich und erhält sich bei einer Kälte von 12° C. noch flüssig. Specif. Gewicht bei + 21° C. = 0,891. Als Rückstand bleibt bei der Destillation ein schwarzer, glänzender, fester Körper, den Boussingault Asphaltène nennt. Nachdem derselbe mit Aether gereinigt und längere Zeit bis + 240° — 250° C. erhitzt worden, hat er die Zusammensetzung $C_{20} H_{16} O_3$, und wäre demnach ein Oxyd des Petrolens. Bei 300° C. erweicht das Asphalten und zersetzt sich vor dem Schmelzen. *Wp.*

Petrolin nannte Christison einen von ihm aus dem Steinöl von Rangoon abgeschiedenen festen Körper. Später erkannte man die Identität desselben mit Paraffin. *Wp.*

Petrosilex (von πέτρα, Felsen, und *silex*, Kiesel), eine veraltete Benennung für Hornstein und ähnliche kieselerdereiche Substanzen, welche aber mitunter auch auf wirkliche Silicate von hornsteinähnlichem Ansehen und auf innige Gemenge von gewissen Silicaten mit Quarzmasse ausgedehnt wurde, wie z. B. auf die Grundmasse mancher (Eurit-) Porphyre. *Th. S.*

Peucedanin ist, nach Schlatter[2]), der wirksame Stoff der Haarstrangswurzel, *Radix peucedani officinalis*. Die Zusammensetzung der geschmolzenen Substanz ist, nach Erdmann[3]), = $C_4 H_4 O$.

Man erhält das Peucedanin durch Digestion der Wurzel mit 80procentigem Alkohol, Entfernung des Alkohols mittelst Destillation und Behandeln des fettigen, schwarzbraunen Rückstandes mit Aether, welcher das Peucedanin aufnimmt und beim Verdunsten in weissen oder blass gelblichen Krystallen absetzt. Es ist geruch- und fast geschmacklos,

---

[1]) Journ. de pharm. Novbr. 1836, p. 632.
[2]) Annal. d. Pharm. Bd. V, S. 102.
[3]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XVI, S. 42.

jedoch entwickelt die alkoholische Lösung einen anhaltend brennenden, aromatischen scharfen Geschmack. Bei + 160° C. schmilzt es unter Verbreitung eines ranzigen Geruchs zu einer grünen, schmierigen Flüssigkeit, welche erst langsam, als opake, dem weissen Wachse ähnliche Masse wieder erstarrt. In höherer Temperatur entzündet es sich und verbrennt mit stark russender Flamme, eine schwer verbrennliche Kohle hinterlassend. Das Peucedanin lässt sich ohne Zersetzung nicht sublimiren. Es ist in kaltem Wasser unlöslich, schmilzt aber in kochendem Wasser. Kalter Alkohol wirkt gleichfalls wenig auflösend, dagegen ist es leicht löslich in Alkohol von + 60°. Diese Lösung ist neutral und wird von Wasser, von basisch essigsaurem Blei, schwefelsaurem Kupfer und Zinnchlorür weiss gefällt. Der Niederschlag mit essigsaurem Kupfer enthält, nach Erdmann, 44,2 — 45,3 Kupferoxyd. Aether, ätherische und fette Oele lösen das Peucedanin schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Leichtigkeit. Von concentrirter Salpetersäure wird es zersetzt und mit goldgelber Farbe aufgelöst, dagegen zeigen concentrirte Schwefelsäure, Salzsäure und Essigsäure keine Wirkung. Kalilauge wirkt gleichfalls auflösend; Säuren stellen das Peucedanin unverändert wieder aus.

Erdmann erhielt einmal bei Auflösung eines aus alten Wurzeln bereiteten, körnig krystallisirten Peucedanins in Aether einen weissen, pulverigen Rückstand, dessen Analyse die Formel $C_8 H_8 O_3$ ergab und der demnach ein Oxydationsproduct des Peucedanins, ein Oxypeucedanin, seyn würde. Später liess es sich nicht wieder gewinnen. *Wp.*

Peucyl, Peucilen s. Camphor.

Pfannenstein, Kesselstein; Tropfstein; Wasserstein. Alles in der Natur vorkommende Quell-, Fluss- und Meerwasser enthält mehr oder weniger unorganische Bestandtheile, namentlich doppeltkohlensaure Kalkerde und Magnesia, kohlensaures Eisenoxydul und Manganoxydul, Gyps, Kieselerde und eine Anzahl leicht löslicher Salze und unter diesen besonders Kochsalz in Auflösung, welche beim Eindampfen, wie bekannt, zurückbleiben [1]). Von diesen Bestandtheilen scheiden sich die kohlensauren Erdsalze, das Eisenoxydul und Manganoxydul schon beim Erhitzen des Wassers zum grössten Theil aus, indem hierdurch die freie Kohlensäure entweicht, welche einzig und allein die Löslichkeit der genannten Salze in Wasser vermittelt. Der Gyps ist dagegen in geringer Menge direct im Wasser und zwar bei allen Temperaturen gleich viel löslich. Ueberschreitet man daher beim Verdunsten von gypshaltigem Wasser die angeführte Concentration, so scheidet sich ein entsprechender Theil des gelösten Gypses aus. In diesem Verhalten der im Wasser vorkommenden Salze findet die Bildung der krustenartigen Ueberzüge, welche sich in allen Gefässen, in denen häufig Wasser erhitzt und verdampft wird, wie z. B. in Dampfkesseln, ihre Erklärung.

Die Kesselsteine, welche sich auf diesem Wege bilden, sind von sehr wechselnder Zusammensetzung. Ausser den im Wasser gelöst gewesenen Erdsalzen und Metalloxyden finden sich in der Regel auch noch andere erdige Bestandtheile, welche im Wasser nur suspendirt waren, als Thon, feiner Sand u. s. w., darin eingemengt. Ein grosser Gypsgehalt

---

[1]) Vergl. Knapp's chem. Technologie. Bd. II, S. 15.

des Wassers scheint vorzugsweise die Bildung sehr fester Kesselsteine herbeizuführen, während bei Abwesenheit von Gyps sich die kohlensauren Erdsalze und Metalloxyde grösstentheils in Form eines lockeren sandigen Mehles abscheiden.

Die Bildung des Kesselsteins in den Dampfkesseln ist für die Technik ein grosser Uebelstand, denn dadurch, dass sich die Kessel sehr bald mit einer dicken, die Wärme schlecht leitenden Kruste überziehen, verlangsamt dies nicht allein die Dampfbildung und vermehrt den Brennmaterialaufgang, sondern es nutzen sich auch die äusseren Kesselwände dann oft durch übermässige Erhitzung rasch ab. Ja selbst viele Explosionen der Dampfkessel werden durch die Bildung starker Kesselsteinkrusten in der Weise erklärt, dass beim Erglühen der Kesselwand sich grössere Stücke des Kesselsteins ablösen und in Folge davon durch die directe Berührung des Wassers mit dem glühenden Metall und dem stark erhitzten Stein eine plötzlich gesteigerte Dampfbildung veranlasst wird, so dass die ohnehin geschwächten Kesselwände den Druck nicht aushalten. — Auch hat man nachzuweisen gesucht, dass bei starker Incrustirung der Kessel und mangelndem Nachfluss des Wassers die vom Wasser entblössten und bis zum Glühen erhitzten Kesselwände aus den organischen Bestandtheilen des Kesselsteins brennbare explosible Gase entwickeln, die sich von den glühenden Wänden aus entzünden und so die Zertrümmerung des Kessels herbeiführen. Es ist dies jedoch schon deshalb sehr unwahrscheinlich, weil die Explosion doch nur bei Gegenwart von Luft stattfinden könnte, die aber im Kessel ganz fehlt, da sie sehr bald vollkommen durch den Dampf verdrängt wird; auch kann das Volum solcher brennbarer Gase nur sehr gering seyn, da die Menge der organischen Substanzen im Kesselstein fast verschwindend klein ist.

Man hat sich deshalb vielfach bemüht, die Bildung des Kesselsteins zu vermeiden oder doch möglichst zu vermindern, indem auch, ganz abgesehen von den obigen Nachtheilen, das mechanische Reinigen der incrustirten Kessel durch Ausschlagen sehr zeitraubend ist und die Nietung der Kessel verdirbt. Die Mittel, welche man zur Verhütung der Kesselsteinbildung anwendet, zerfallen in mechanisch und in chemisch wirkende. Zu ersteren gehören Glas- und Porcellanscherben, Eisenblechschnitzel u. dgl., diese wirken nur unvollkommen, indem sie wohl den Boden des Kessels durch fortwährendes Scheuren rein erhalten, dagegen nach dem Rande des Wasserniveaus hin die Bildung nicht verhindern. Viel wirksamer zeigen sich dagegen alle die Mittel, welche an und für sich schon das Wasser leicht trüben und schlüpfrig machen. Von diesen empfiehlt man besonders Thon, zerriebene Kartoffeln, Kleie, Syrup, Dextrin, alte Gerberlohe, Farbholzextract, Sägespähne von Mahagoniholz (Roard), Galle, Holzkohlenpulver (Ferrari) u. s. w., auch legt man von Zeit zu Zeit ganze Scheite Eichenholz in die Kessel (Cavé). Alle diese Mittel wirken wohl nur dadurch, dass sie entweder das directe und innige Aneinanderlegen des feinen krystallinischen Niederschlages von Kalk, Gyps u. s. w. hindern und den Absatz krystallinischer Krusten vermeiden, oder dass sich der Niederschlag an die kleinen im Wasser suspendirten oder schwimmenden weichen Körper ansetzt. Ungeachtet ein Thonzusatz die Quantität der festen Bestandtheile im Wasser vermehrt, so ist doch seine Wirkung so günstig befunden, dass die französische Akademie dem Entdecker dieses

Mittels den Monthyon'schen Preis zuerkannte. Als rein chemisch wirkende Mittel wendet man Soda, Potasche, kohlensaures Ammoniak, Aetzkalk, Salmiak, Zinnsalz u. s. w. an. In einem nur kohlensaure Erden und Metalloxyde enthaltenden Wasser schlagen, wie dies Kuhlmann zuerst nachwies, die vier ersten der angegebenen Mittel die Erden und Metalloxyde in Form eines lockeren, amorphen Pulvers nieder, das in dem siedenden Wasser suspendirt bleibt und bei richtiger Behandlung die Kesselwände gar nicht incrustirt. Aehnlich wirken der Aetzkalk, indem er ebenfalls wie die vorigen durch Entziehung der freien Kohlensäure wirksam ist; denn die kohlensauren Alkalien verwandeln sich zunächst auf Kosten der freien Kohlensäure des Wassers in anderthalb- und doppeltkohlensaure Alkalien, welche bei längerem Sieden wieder ihre Kohlensäure verlieren und in einfach kohlensaure Alkalien zurückgeführt werden. Hieraus erklärt es sich, wie ganz geringe Mengen von Soda oder Potasche fast unbegränzte Quantitäten kohlensaurer Erden aus dem Wasser präcipitiren können und ihre Wirkung also so lange anhält, bis die Kessel entleert und mit ganz frischem Wasser gespeist werden. Der gebrannte Kalk kann nicht in dieser Weise wiederholt zur Wirkung kommen, da er durch die Kohlensäure als unlöslicher kohlensaurer Kalk allmälig ausgefällt wird. Um 100 Thle. kohlensauren Kalk auf diese Weise aus dem Kesselwasser niederzuschlagen, sind 56 Thle. gebrannter Kalk erforderlich.

Auch bei gypshaltigem Wasser leistet die Anwendung von kohlensauren Alkalien gute Dienste, indem durch sie die Kalkerde des Gypses in amorphen kohlensauren Kalk umgewandelt wird, während schwefelsaures Alkali in Lösung bleibt. 1 Theil krystallisirter Gyps, welcher als solcher im Wasser gedacht ist, bedarf des anderthalbfachen Gewichts von krystallisirter Soda zur Fällung. Da hierbei der Gypsgehalt des Wassers als bekannt vorausgesetzt wird, dieser aber in den seltensten Fällen bekannt ist, so schlägt Fresenius[1]) vor, den genügenden Zusatz von Soda dadurch zu erkennen, dass eine abfiltrirte Probe des Dampfkesselwassers, mit Sodawasser versetzt, vollkommen klar bleiben, dagegen mit Kalkwasser sich schwach trüben muss.

Salmiak wirkt hauptsächlich nur lösend auf den kohlensauren Kalk, indem er sich damit in leichtlösliches Chlorcalcium und flüchtiges kohlensaures Ammoniak umsetzt. Es ist daher das beste Mittel, dünne Incrustirungen aus Kesseln, in denen, wie in eisernen, keine Säuren angewandt werden können, zu beseitigen; denn selbst gypshaltige Absätze weicht er durch Auflösung des kohlensauren Kalkes vollständig auf, so dass der rückständige Gyps von den Kesselwänden leicht abgefegt werden kann.

Nach Payen braucht man von den angeführten Mitteln für einen Dampfkessel, der per Tag 300 Kilogr. Dampf liefert, pro Monat 6 Kilogr. Thon, $4\frac{1}{2}$ Kilogr. zerriebener Kartoffeln, $1\frac{1}{2}$ Kilogr. Kleie, $1\frac{1}{2}$ Kilogr. Syrup, $\frac{1}{10}$ Kilogr. Farbholzextract, 20 Kilogr. Eisenblechschnitzel, 3 Kilogr. Soda, $3\frac{1}{2}$ Kilogr. Potasche. Das Stuttgarter Brunnenwasser erfordert, nach Fehling, für 25 Liter 20 bis 30 Grm. krystallisirter Soda. Kuhlmann giebt an, auf jede Pferdekraft pro Monat 100 bis 150 Grm. Soda in den Kessel zu bringen. Bromeis verhinderte die Kesselsteinbildung in einem sehr kalk- und gypshaltigen

---

[1]) Dingler's polyt. Journ. CXXVII, S. 281.

Wasser vollständig dadurch, dass er auf 800 Maass Wasser, die im Kessel zur Verdampfung kamen, 2 Pfd. Soda zusetzte. Auch beobachtete derselbe, dass die Dämpfe in Folge des mit fortgeführten kohlensauren Natrons stark alkalisch waren, was für die Anwendung solcher Dämpfe zum Kochen oder directen Heizen durch Einleiten in Farbeflotten nicht unwichtig ist. So sah Bromeis, wie in einer Hutfabrik das Färberbad durch solche alkalische Dämpfe sehr nachtheilig verändert wurde. Roard vermied die Kesselsteinbildung in einem Dampfkessel von 10 Pferdekraft während 3 Monaten ununterbrochener Arbeit durch 20 Liter Mahagonisägespäne.

Besonders wichtig ist die Verhinderung der Incrustation der Dampfkessel auf den Seedampfschiffen, indem diese während einer längeren Fahrt nicht gut gereinigt werden können und die Incrustirungen bei dem grossen Gehalt des Meerwassers an gelösten Bestandtheilen ungleich rascher fortschreiten als in den mit süssem Wasser gespeissten Kesseln.

Cousté[1]) hat gefunden, dass der Kesselstein des Meerwassers hauptsächlich aus Gyps mit geringen Einmengungen von wasserhaltiger kohlensaurer Magnesia, freier Magnesia nebst Spuren von Eisenoxyd, Thonerde und Kieselerde besteht. Die gänzliche Abwesenheit kohlensauren Kalkes im Kesselstein des Meerwassers erklärt sich, nach ihm, aus der Reaction desselben auf das Chlormagnesium des Wassers. Der sämmtliche Kalkgehalt des Meerwassers verwandelt sich in den Dampfkesseln in schwefelsauren Kalk, welcher, nach ihm, allein die Bildung der Incrustationen veranlasse. Nach Cousté wäre demnach das einfachste Mittel, diese zu verhüten, der Kunstgriff, das Wasser im Kessel in Bezug auf den schwefelsauren Kalk niemals vollkommen zur Sättigung gelangen zu lassen. Diese soll nach seinem Versuche unter dem gewöhnlichen Atmosphären-Druck und bei 15° C. erst bei einer Concentration des Kesselwassers auf 13° B., bei erhöhtem Druck aber früher und zwar für jede 0,2 Atmosphären um 1° B. stattfinden.

Gegenwärtig ist man bemüht, geeignete Vorrichtungen zu treffen, um auf den Seedampfschiffen den Dampf möglichst wieder zu verdichten, um die Kessel zum grössten Theil mit dem dadurch gewonnenen destillirten Wasser speisen zu können.

Sehr verschieden von den bisher besprochenen Kesselsteinen ist hinsichtlich der Zusammensetzung der eigentliche Pfannenstein, welcher sich beim Versieden der Salzsoolen behufs der Kochsalzgewinnung in den flachen eisernen Pfannen absetzt (vgl. Art. Kochsalz). Derselbe verdankt zwar zum Theil denselben Ursachen wie der Kesselstein seine Entstehung, ist aber bei der grossen Concentration der Mutterlaugen und mannigfachen Zusammensetzung der Soolen viel reicher an fremden Bestandtheilen, namentlich auch an löslichen Salzen als der Kesselstein, während die kohlensauren Erden in ihm sehr zurückstreten, da diese schon bei der Concentration der Soole (Gradirung) als sogenannte Dornsteine sich bis auf ein Minimum abscheiden. Anders verhält es sich mit dem Gyps, an dem die meisten Pfannensteine reich sind, indem dieser erst während der Verdampfung niederfällt. Zuweilen sind die Pfannensteine so reich an wassefreiem schwefelsauren Natron und Kochsalz, dass diese in den chemischen Fabriken noch mit Vortheil daraus

[1]) Compt. rend. XXXV, S. 186.

gewonnen werden. Ausserdem enthalten sie stets noch geringe Mengen von Chlorcalcium, Chlormagnesium, Eisenoxyd, Thonerde, Kieselerde und organische Substanzen. Die successive Ausscheidung dieser einzelnen Bestandtheile und die nähere Zusammensetzung solcher Pfannensteine ersieht man aus folgenden Analysen[1]).

	Schlamm von Moutier.			Pfannenstein	
				Moutier	Rodenberg
Gyps	28,0	14,1	10,1	11,8	34,7
Schwefels. Natron .	24,5	52,6	25,7	20,6	7,0
Kochsalz	47,5	6,2	64,2	63,4	57,6
Schwefels. Magnesia .	—	—	—	3,3	—
Chlormagnesium . .	—	—	—	0,8	0,5
	Berthier.				Pfannkuch.

Fehling fand in fünf Pfannensteinen von Schwäb. Hall als Hauptbestandtheile: Kochsalz, Chlorcalcium, Chlormagnesium, schwefelsaures Natron und schwefelsauren Kalk, in untergeordneter Menge kohlensauren Kalk und Magnesia, Eisenoxyde, Thonerde, Thon, Kieselerde und Wassser. *Brs.*

Pfeffermünzöl, *Oleum Menthae piperitae*, wird aus dem Kraut von *Mentha piperita*, besonders reichlich in Nordamerika, durch Destillation mit Wasser, dargestellt. Es ist ein rein wasserhelles, bisweilen grünliches Oel, das unter längerer Einwirkung von Licht und Luft dunkler wird. Bei grosser Dünnflüssigkeit besitzt es einen durchdringenden Geruch und einen gewürzhaft brennenden, hinterher kühlenden Geschmack. Gegen Pflanzenfarben ist es indifferent, mit Jod entzündet es sich nicht, löst dasselbe schnell. Sein specif. Gewicht ist 0,902 bis 0,91. Je nach dem Ursprung setzt es in der Kälte ab oder hinterlässt es bei fractionirter Destillation verschiedene Mengen von Stearopten (nach Giese nur das aus blühendem Kraut destillirte Oel). Das flüssige Oel fanden Blanchet und Sell der Formel $C_{12}H_{10}O$, Kane[2]) dagegen der Formel $C_{21}H_{20}O_2$ entsprechend zusammengesetzt. Das von Kane mehrfach rectificirte Oel hatte ein specif. Gewicht von 0,899 und seinen Siedepunkt zwischen 188° bis 193° C. *Ml.*

Pfeffermünzstearopten syn. Menthencamphor, $C_{20}H_{20}O_2$, wurde von Dumas, von Blanchet und Sell und zuletzt von Walter[3]) untersucht. Wie beim Peffermünzöl erwähnt, wird es aus diesem durch fractionirte Destillation oder starke Abkühlung in farblosen Prismen gewonnen, die einen ausgezeichneten Geruch und Geschmack nach Pfeffermünze besitzen. Das Stearopten schmilzt bei 27° C. (bei 34° nach Walter), siedet bei 208° C. (213° nach Walter) und hat eine Dampfdichte von 5,455. Es löst sich in Alkohol, Holzgeist, Schwefelkohlenstoff und Aether und wird aus diesen Lösungen durch Wasser pulverförmig gefällt. Von Brom wird es unter hef-

[1]) Vergl. Knapp's chem. Technolog. Bd. I, S. 222.
[2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XX, S. 439.
[3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXII, S. 288.

tiger Einwirkung und Bildung von Bromwasserstoff lebhaft rothgefärbt; von Jod wenig afficirt. Mit Phosphorchlorid entsteht ein gechlortes Oel, Chlormenthen (s. Menthen, Bd. V); mit Chlor, wenn es im Dunkeln über das geschmolzene Stearopten geleitet wird, ein Körper, der ungefähr der Formel $C_{40} H_{21} Cl_5 O_4$ entspricht, der intensiv gelb, schwerer als Wasser, darin unlöslich, löslich in Alkohol, Aether und Terpentinöl ist, von concentrirter Schwefelsäure roth gefärbt wird und mit russender Flamme verbrennt. Im Sonnenlicht entsteht mit Chlor ein chlorreicherer Körper von etwas anderen Eigenschaften. Durch concentrirte Schwefelsäure und wasserfreie Phosphorsäure wird das Pfeffermünzstearopten in Menthen (siehe dieses, Bd. V) verwandelt.

Ml.

Pfefferöl, $C_5 H_4$, wird durch Destillation von Pfeffer (*Piper nigrum L.*) mit Wasser erhalten; nach Capitaine und Soubeiran [1]) ähnelt es sehr dem Terpentinöl, ist farblos, dünnflüssig, siedet bei 167,5° C., hat die Dampfdichte von 4,73, im flüssigen Zustand ein specif. Gewicht von 0,864. Mit Salzsäure behandelt, nimmt es davon unter Färbung gegen 30 Proc. auf, bildet aber keine krystallinische Verbindung.

Ml.

Pfeifenthon s. Thon.

Pfeilgift. Fast allgemein benutzen die wilden Völker der Tropengegenden, um die mechanische Wirkung ihrer Pfeilgeschosse zu erhöhen, gewisse Substanzen, welche in längerer oder kürzerer Zeit, nachdem sie mit der Pfeilspitze in den thierischen Organismus eingedrungen und mit dem Blut sich vermischt haben, den Tod des verwundeten Geschöpfes bedingen. So mannigfache Stoffe für diesen Zweck wohl dienen könnten, so auffallend ist es, dass nach unserm Wissen ziemlich dieselben von den Eingeborenen des ostindischen Archipelagus wie von den Horden des mittägigen Amerika zur Anwendung kommen. In Ostindien hat das Pfeilgift die Namen Woorara oder Upas; nach Lechenault hat es zweierlei Ursprung, die eine Sorte stammt von einer Strychnee und wird von ihm mit *Upas tienté* bezeichnet, während er die andere Sorte mit dem Wort der Eingeborenen *Upas-anthiar* und die zugehörige, früher unbekannte Mutterpflanze *Anthiaris toxicaria* nennt. Pelletier und Caventou [2]) haben beide Arten Pfeilgift untersucht und als wirksamen Bestandtheil des ersten das Strychnin (siehe diesen Artikel) gefunden. Das *Upas tienté* ist ein hartes Extract, dunkelbraun, in dünnen Lagen gelblich durchscheinend, sehr bitter, aber nicht scharf schmeckend, in Wasser mit Zurücklassung eines ziegelrothen Pulvers löslich, in Alkohol fast vollkommen, in Aether kaum löslich. Es besteht aus einem Strychninsalz, einer braunen, schwerlöslichen, Gummi ähnlichen Masse, welche durch Säuren, besonders Salpetersäure (Salzsäure wirkt gar nicht), grün wird, und aus einem gelben Farbstoff, welcher durch Salpetersäure geröthet, durch schweflige Säure und Zinnoxydulsalze zerstört wird. In eine Wunde gebracht, erzeugt das *Upas tienté* augenblicklich Tetanus, dem der Tod folgt. Das *Upas-anthiar* bildet eine feste rothbraune Masse von Wachsconsistenz, schmeckt

---

[1]) Jahresber. von Berzelius, Bd. XX, S. 354.
[2]) Annal. de chim. et de pharm. Bd. XXVI, S. 44.

äusserst bitter, dann scharf, verursacht auf Zunge und im Schlund ein Gefühl von Erstarrung; es vertheilt sich in Wasser zu einer braunen Emulsion, löst sich leicht in Alkohol, wenig in Aether. Als seine Bestandtheile geben Pelletier und Caventou an, ein elastisches Harz, das unlöslich in Wasser, löslich in Aether und Weingeist ist, einen dem Bassorin ähnlichen Stoff, der in Wasser und Weingeist schwerlöslich ist, und das eigentliche Gift, wahrscheinlich das Salz einer organischen Basis (Curarin?) mit einer organischen Säure, welches als gelbliche, körnige, krystallinische Masse erhalten werden kann, wenn die braune Lösung mit Knochenkohle behandelt und verdampft wird. Das fragliche Salz ist indess kein so furchtbares Gift als das Strychnin; es erzeugt Convulsionen ohne Tetanus, Entzündung im Darmcanale, Erbrechen, Diarrhöe und tödtet langsamer.

Das Pfeilgift der amerikanischen Indianer wurde zuerst von Boussingault und Roulin[1]) einer näheren Prüfung unterworfen, worüber Einiges unter dem Artikel Curarin, Bd. II, S. 380, mitgetheilt ist. Wegen des eigenthümlichen Unterschieds in der Wirkung auf Wunden und in der auf die Verdauungswerkzeuge lag die Vermuthung nah, dass die Indianer als eigentliches Gift wohl Schlangengift benutzen möchten, und in der That behauptet Gondot, dass die Indianer von Messaya wenigstens den Curare einige Tropfen aus den Giftblasen der giftigsten Schlangen einverleiben. Dagegen bemerkt Boussingault ausdrücklich, dass das Gift, welches er vom Amazonenstrom mitbrachte, kein Schlangengift enthält, dass es von den Indianern aus der zerstossenen Rinde (Machucada) einer Liane (Vejuro) bereitet werde. Nach Pelouze und Bernard[2]), welche ausführliche physiologische Versuche mit solchem Curare anstellten, wird das Gift durch Digestion mit Magensaft, Pankreasflüssigkeit, Speichel, Galle und dergl. nicht zerstört, indem der Magensaft der Hunde, denen Curare eingegeben worden, in Wunden gebracht ebenso energisch als das Pfeilgift selbst wirkt, es äussert aber von den Verdauungswerkzeugen aus seine verderblichen Eigenschaften deshalb nicht auf den lebenden Organismus, weil für dasselbe die Schleimhäute (nach directen Experimenten) undurchdringlich sind.

Als Gegengift, sowohl für Curare als Schlangenbiss empfehlen Brainard und Grune[3]) Jod und Jodkaliumlösung; es sollen diese Mittel die Wirkung aufheben, wenn sie mit dem Gift gemengt in die Wunde kommen, oder wenn sie mittelbar nach der Vergiftung injicirt werden oder wenn man die vergiftete Wunde damit benetzt. *Ml.*

Pferdeharnsäure i. e. Hippursäure.

Pfirsichblätter- und Pfirsichkernöl, *Oleum foliorum nucleorum Persicorum*, ist ein ätherisches Oel, welches durch Destillation der jungen im Juli gesammelten Blätter und Zweige und der Fruchtkerne von *Persica vulgaris Mill.* (*Amygdalus Persica L.*) gewonnen wird. Es hat die meiste Aehnlichkeit mit dem flüchtigen Oel der bitteren Mandeln und des Kirschlorbeers, indem es seinen Ursprung dem

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. Bd XXXVIII, S. 24.
[2]) Compt. rend. XXXI, p. 533.
[3]) Ibid. XXXVIII, p. 411.

Amygdalin verdankt und hauptsächlich aus Benzoylwasserstoff mit etwas Blausäure besteht. *Ml.*

Pflanzenalbumin s. Blutbilder Suppl.

Pflanzenalkali i. e. Kali.

Pflanzenbasen s. Basen, organische Suppl.

Planzencasein s. Blutbilder Suppl.

Pflanzenchemie s. Chemie.

Pflanzeneiweiss }
Pflanzenfibrin } s. Blutbilder Suppl.

Pflanzengallerte s. Pectin.

Pflanzenlaugensalz i. e. Potasche.

Pflanzenleim s. Kleber.

Pflanzenschleim. In dem Artikel Gummi (s. Bd. III, S. 729) ist bereits darauf aufmerksam gemacht worden, dass die Bezeichnung: Gummi, im Allgemeinen mehr aus der mercantilischen Nomenclatur entlehnt ist, als dass sie eine Classe von genau erforschten chemischen Verbindungen zusammenfasse. Im Gegentheil, je weiter die wissenschaftliche Forschung auf die unter dem Namen Gummi im Handel vorkommenden Substanzen sich erstreckt, um so mehr schwindet die Zahl derselben, indem sie theils als Gemenge schon anderweitig bekannter Verbindungen dargethan, theils unter neuen Namen als selbstständige Classen aufgeführt werden. Die in fleischigen Früchten so regelmässig und in grosser Menge auftretenden Pectinverbindungen, welche früher unter dem Namen „Pflanzengallerte“ entweder mit den gummiartigen Pflanzenproducten identificirt oder wenigstens in engste Beziehung gesetzt wurden, sind jetzt streng geschieden, indem sie trotz äusseren Aehnlichkeiten doch wesentlich von jenen abweichende, unter sich aber gleiche Verhältnisse der Constitution und Metamorphose besitzen. Die vorhandenen Untersuchungen machen es bereits unstreitbar, dass die Gummisorten und Pflanzenschleime der Hauptsache naeh mit den jetzt gewöhnlich „Kohlenhydrate“ genannten Körpern, mit Amylum, dem Zucker u. s. w. das Verhältniss von Wasserstoff zu Sauerstoff, desgleichen die wichtigsten Umwandlungen theilen; und lassen vermuthen, dass die bis jetzt noch nicht ergründeten Verschiedenheiten mehr auf Beimengungen und mechanischen Ursachen beruhen, als auf eigenthümlicher Anordnung der Atome; wie sehr die Eigenthümlichkeiten der Gummiarten durch ihre Aschenbestandtheile bedingt sind, hat Schmidt dadurch gezeigt, dass er sie von diesen möglichst befreite, und Neubauer [1]) entgegengesetzt dadurch, dass er möglichst reines Arabin mit anorganischen Basen verband. In Gegenwart können wir dem zufolge etwas Bestimmtes über Pflanzenschleim nicht bieten; wir müssen uns begnügen, die Liste der bereits beschriebenen Pflanzenschleime als Bassoragummi, Cerasin, Flohsamenschleim, Flechtenstärke und Leinsamen-

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXII, S. 193.

schleim durch die Beschreibung einiger ähnlicher Producte von anderen Pflanzen zu vervollständigen.

Althaeaschleim wird aus den Wurzeln von *Althaea officinalis* gewonnen; mit vielem Amylum verunreinigt, erhält man ihn durch Kochen der Wurzeln in Wasser, von Amylum ziemlich frei dadurch, dass man die mechanisch gereinigten und zerschnittenen Wurzeln mit kaltem Wasser übergiesst und wiederholt schüttelt, worauf das Verfahren wie bei Darstellung des Leinsamenschleims ist. Wegen der Leichtigkeit, mit welcher er in Zucker übergeht, ist es schwer, ihn ganz rein von stickstoffhaltigen Substanzen zu erhalten. In seinen Eigenschaften steht er dem Leinsamenschleim sehr nahe, nur dass er aus der wässerigen Lösung durch Alkohol nicht in fibrinartigen Fäden, sondern mehr wie Gummi in Flocken ausgefällt wird. Die Zusammensetzung des gereinigten Schleims entspricht der des Stärkemehls; doch hinterlässt er beim Verbrennen immer noch geringe Mengen von Asche (Schmidt [1]). Der durch blosses Kochen der Wurzeln mit Wasser bereitete Schleim enthält natürlich ausser Stärkekleister alle übrigen löslichen Bestandtheile der Pflanze, als Proteinverbindungen, Zucker, Fett, organische (Asparaginsäure, Aepfelsäure [?] u. s. w.) und anorganische Säuren, woraus die Reactionen gegen Eisen-, Blei- und andere Salze, gegen Gerbsäure, die Bräunung an der Luft u. s. w. sich erklären.

Bassoragummi, über welches früher (s. Bd. I, S. 710) Einiges erwähnt worden ist, hinterlässt beim Maceriren mit kaltem Wasser einen aufgequollenen Schleim, den man als reine Substanz betrachten zu müssen glaubte und mit dem Namen Bassorin, im Gegensatz zu dem leichtlöslichen Arabin bezeichnete. Aus der Analogie des Traganthschleims zu schliessen, ist aber das Bassorin nur ein Gemenge von Kalkgummat mit organischsauren Salzen, aus welchen bei entsprechender Behandlung ein lösliches Gummi ausgezogen werden kann.

Kirschgummi ist auch schon unter dem Artikel Gummi (s. Bd. III, S. 736) und Cerasin (s. Bd. II, S. 109) erwähnt worden. Wie es aus den Kirsch- und Pflaumenbäumen ausschwitzt, erscheint es zwar unter dem Mikroskop frei von Stärkemehlkörnchen, enthält aber im Uebrigen viel Unreinigkeiten, als Rindenstückchen, Flechten, Insecten u. s. w., wovon es am Einfachsten durch Uebergiessen mit heissem destillirten Wasser und gewaltsames Durchpressen durch Leinwand gesondert wird. Durch salzsäurehaltigen Weingeist können die anorganischen Substanzen grösstentheils entzogen werden, und es bleibt ein Körper zurück, der sich in seinen Eigenschaften dem Arabin sehr nähert. Die Zusammensetzung ist dieselbe; Erwärmung mit verdünnten Säuren liefert sehr schnell Arabin und Zucker. Salpetersäure erzeugt Schleimsäure, Oxalsäure und vielleicht Zuckersäure (Schmidt).

Knorpeltangschleim. Bekanntlich haben fast alle Seealgen die Eigenthümlichkeit, in kochendem Wasser sich fast ganz zu einer schleimigen Gallerte zu zertheilen, welche durch Leinwand gepresst mechanisch gereinigt wird. Wenn man sie mit salzsäurehaltigem Weingeist, wie mehr erwähnt, wiederholt ausfällt, kommt man zu ähnlichen Resultaten als bei den übrigen Schleimen: man erhält eine Substanz von der Zusammensetzung des Stärkemehls und kann aus ihr durch Er-

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LI, S. 53.

wärmen in verdünnten Säuren leicht Gummi und Zucker darstellen (Schmidt).

Quittenschleim findet sich in den Samenhüllen der gemeinen Quitte (*Cydonia vulgaris*), wo er mehrere Lagen gegen die Oberfläche der Samen senkrechter Zellen ausfüllt; in Wasser schwillt er bedeutend auf, zersprengt die Zellen und bildet eine durchsichtige Gallerte, wie es einige Pectinverbindungen, Pectosinsäure, Pectinsäure u. s. w. thun. In grossen Mengen Wasser löst er sich so weit, dass er durch Filtrirpapier geht, wird aber wieder durch Säuren, Alkalien und viele Salze coagulirt. Nach kurzer Digestion mit Säuren findet man an seiner Statt Gummi und Zucker. Beim Einäschern hinterlässt er eine bedeutende Menge unverbrennlichen Rückstandes (10 bis 11 Proc.), besonders kohlensauren und phosphorsauren Kalk, wovon er aber wie die anderen Schleime fast vollständig durch Behandlung mit Salzsäure und Weingeist befreit werden kann. Der reine Schleim hat mit arabischem Gummi viel Aehnlichkeit und die Zusammensetzung des Stärkemehls (Schmidt).

Salepschleim, syn. Salepbassorin, scheint nur durch den Ursprung von Althäaschleim verschieden zu seyn, indem er ebenfalls viel Stärkemehl beigemengt enthält, in der Asche wesentliche Mengen Kalk hinterlässt, mit Salzsäure und Weingeist, Gummi, mit Mineralsäuren erwärmt Zucker liefert. Man gewinnt ihn aus den einjährigen Knollen mehrerer einheimischer Orchideen (*Orchis morio militaris* u. s. w.) durch Aufquellen in Wasser (Schmidt).

Symphytumschleim wird aus den Wurzeln von *Symphytum officinale* durch Aufquellen in Wasser erhalten; der Schleim enthält Stärkemehlkügelchen aufgeschlämmt und ist durch das Pigment der schwarzen Rinde stark gefärbt; scheint sonst von gleicher Natur mit dem Althäaschleim.

Traganth nennt man ein von mehreren morgenländischen Astragalusarten (*A. verus*, *gummifer*, *creticus* u. s. w.) gewonnenes Gummi, welches wegen seiner Eigenthümlichkeit, in Wasser sich kaum zu lösen, sondern nur gallertartig aufzuschwellen, seit lange dem arabischen Gummi gegenübergestellt worden ist als vorzüglichste Quelle des Bassorins. Die anorganischen Beimengungen lassen sich ihm durch Salzsäure und Weingeist grösstentheils entziehen, beigemengte organische Substanzen, wie Zellenmembran kaum, da man den Schleim nicht in wirkliche Lösung überführen kann, bei längerer Digestion mit Säuren aber in Gummi und Zucker verwandelt. Die Zusammensetzung entspricht der des Stärkemehls.

Ausser den hier erwähnten Gummischleimen sind noch in vielen Pflanzengattungen ähnliche Stoffe beobachtet worden, so in den Samen der Salveie, in Ulmensaft, in Blättern und dem Cambium der Linde, in der *Calendula officinalis*; ferner hat man schleimige Körper als Begleiter der meisten Pflanzenextracte gefunden (Phyteumacolla und Pseudotoxin), wie auch vielleicht das Product der schleimigen Gährung hierher zu rechen seyn dürfte. Vom chemischen Standpunkt aus aber ist etwas Näheres darüber nicht bekannt. Eine genaue Untersuchung dieser amorphen, indifferenten, leicht veränderlichen Körper mag schwieriger noch seyn, als das Studium der Pectinverbindnngen, ist aber jedenfalls nicht minder wichtig wegen des nahen Zusammenhanges mit Zucker sowohl als mit Holzfaser. *Ml.*

Pflanzenwachs. Mit der Bezeichnung Wachs fasst man eine Anzahl organischer Substanzen zusammen, welche mit den Fetten insofern Aehnlichkeit haben, als sie unlöslich in Wasser, wenig löslich in Weingeist, leicht in Aether und flüchtigen Oelen sind, als sie bei gewöhnlicher Temperatur fest, bei höherer zu einem Papier durchsichtig machenden Oel schmelzen und angezündet mit hellleuchtender Flamme verbrennen, welche sich aber von ihnen dadurch unterscheiden, dass sie von ätzendem Alkali kaum angegriffen werden und bei der trockenen Destillation kein Akrolein entwickeln; Substanzen, welche im ungereinigten Zustand durch Klebrigkeit den Harzen sich nähern, im reinen aber sich mager bis seifenartig anfühlen. Die Constitution der Wachsarten ist wenig aufgehellt; es scheint, dass sie meist zusammengesetzte Aether sind nach der Formel $C_{2n}H_{2n+1}O + C_{2n}H_{2n-1}O_3$, z. B. $C_{54}H_{55}O + C_{54}H_{53}O_3$, d. i. cerotinsaures Cerotyloxyd; oder dass sie Gemenge solcher Verbindungen unter einander oder mit fetten Säuren hohen Atomgewichts sind. Dieser Annahme zufolge wäre der Walrath, welcher vorzugsweise aus cetinsaurem Cetyloxyd besteht, das Prototyp der mit Wachs zu bezeichnenden organischen Körper. Bei weiteren Untersuchungen fällt vielleicht die Beschränkung weg, dass die Zahl der Kohlenstoffatome im basischen Theil derjenigen der Säure gleich seyn müsse, dass also die allgemeine Formel der Wachsarten durchweg übereinkäme mit den Aetherverbindungen aus der Reihe der fetten Säuren, $C_{2m}H_{2m+1}O + C_{2n}H_{2n-1}O_3$, dass Wachs nur noch eine Bezeichnung für natürlich vorkommende, bei gewöhnlicher Temperatur feste Fettsäureäther bliebe. Wenn man nun den Namen Wachs vielmehr auf die chemische Constitution als auf äussere Eigenschaften beziehen will, müssen freilich manche bis jetzt zu den Wachsarten gerechnete Körper zu den Fetten verwiesen werden, wie das japanische Wachs, viele andere werden bei genauerer Untersuchung zu den Harzen zu zählen seyn, wie der wachsartige Bestandtheil der Kuhbaummilch.

Ihrem Ursprung nach theilt man die Wachsarten ein in animalische, wohin das vorzugsweise Wachs genannte Bienenwachs, ferner das Andequienwachs u. s. w. gehören (vergl. den Art. Wachs) und in vegetabilische oder Pflanzenwachse, ein Unterschied, der bei den einheimischen Producten wohl leicht, bei den importirten kaum festzuhalten ist, da man nicht immer etwas Zuverlässiges über den Ursprung der fremdländischen Waaren erfährt. Was über die sogenannten Pflanzenwachse, so weit sie nicht schon Gegenstand früherer Artikel dieses Handwörterbuchs gewesen, bekannt ist, findet sich im Folgenden zusammengestellt.

Apfelbaumwachs wurde von Mulder[1]) aus der Wurzelrinde des Apfelbaums durch Aether ausgezogen und zusammengesetzt gefunden (C = 76,44) zu 69,2 Proc. Kohlenstoff, 8,9 Proc. Wasserstoff und 21,9 Proc. Sauerstoff; weiter indess nicht untersucht.

Aurikelwachs. Die mehlartigen Secretionen auf den Blättern und Blüthen der Aurikeln sowie anderer Primulä, desgleichen auf den Wedeln der Ceropterisarten und anderer Farrnkräuter wurden bisher

---

[1]) Jahresb. von Berzelius, Bd. XXV, S. 599.

irrthümlich für Wachs gehalten; sie sind, nach Klotzsch [1]), Pseudostearoptene.

Balanophoreenwachs. Der Holzkörper der Balanophoreen, einer parasitischen Pflanzenfamilie, ist zum grossen Theil mit einem harzartigen Wachs erfüllt, welches, nach Poleck [2]), sich wenig in Alkohol, leicht in Aether, nicht in Wasser und Ammoniak löst, welches (auch gelöst) Lackmuspapier nicht verändert, von concentrirter Kalilauge nicht angegriffen wird, zwischen 99° und 100° C. schmilzt, bei höherer Temperatur sich entzündet und unter Hinterlassung leichter Kohle mit angenehmem Geruch verbrennt. An sich etwas klebrig, wird es durch Kochen mit Wasser spröde, indem etwas ätherisches Oel mit dem Wasser übergeht. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit schön dunkelbraunrother Farbe, wird durch Wasser unverändert ausgefällt; Salpetersäure wirkt auch im concentrirten Zustand nur langsam ein. Die Analyse führte zu folgenden Zahlen: Kohlenstoff 79,58 Proc., Wasserstoff 11,22 Proc. und Sauerstoff 9,20 Proc.

Benincasawachs. Die *Benincasa cerifera* zeichnet sich durch reichlichen wachsartigen Ueberzug aus. Esenbeck und Marquart [3]).

Bicuhybawachs stammt, nach Brogniart, wahrscheinlich von *Myristica bicuhyba*. Lewy [4]) beschreibt es als gelblich weiss, bei 35° C. schmelzend, in siedendem Alkohol löslich und aus 74,4 Proc. Kohlenstoff, 11,1 Proc. Wasserstoff und 14,5 Proc. Sauerstoff bestehend.

Braunkohlenwachs. Neben mehreren Harzen enthält die Braunkohle von Gerstewitz bei Weissenfels einige wachsartige Substanzen, welche als Gemenge von Wackenroder unter dem Namen Cerinin (vergl. dieses Handwörterb. Supplem. S. 746) beschrieben, von Brückner [5]) weiter untersucht worden sind. Brückner fand, dass die Bestandtheile in naher Beziehung zum Bienenwachs stehen, und suchte diese Verwandtschaft durch die Nomenclatur auszudrücken:

a) Geomyricin, empirische Formel: $C_{68}\,H_{68}\,O_4$. Zur Darstellung desselben entzieht man den Braunkohlen durch kalten Weingeist vorerst die Harze und behandelt sie dann wiederholt mit kochendem absoluten Alkohol, welcher das Geomyricin löst und beim Erkalten als ein weisses Pulver wieder abgiebt; wenn es öfters aus heissem Weingeist umkrystallisirt worden, erscheint es unter dem Mikroskop als aus feinen haarförmigen Prismen bestehend. Diese Substanz ist unlöslich in Wasser, kaum löslich in kaltem Weingeist, leicht in heissem absoluten Alkohol und reichlich in Aether. Der Schmelzpunkt schwankte zwischen 80° und 83° C. indem das zuerst sich abscheidende Krystallpulver den höheren Schmelzpunkt zeigte, ohne indess abweichende Resultate in der Analyse zu geben. Geschmolzen ist das Geomyricin ein gelbliches Oel, das zu einem gelblichen sehr spröden Wachs erstarrt. Angezündet brennt es mit heller Flamme. Von Salpetersäure wird es nicht bemerklich angegriffen, ebenso von kochender Kalilauge, durch schmelzendes Kalihydrat scheint es verseift zu werden. Aehnliche Eigenschaften haben einige von Lewy analysirte Wachsarten, wie das chinesische Wachs und Palmwachs, am meisten das Carnaubawachs, welches Brückner für identisch mit dem Geomyricin hält.

---

[1]) Pharm. Centralbl. 1852, S. 135. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVII, S. 179. — [3]) Jahresb. von Berzelius, Bd. XVI, S. 223. — [4]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXVI, S. 75. — [5]) Ibid. Bd. LVII, S. 1.

b) Geocerinsäure, $HO \cdot C_{56}H_{55}O_3$, bleibt in dem Weingeist gelöst, während sich das Geomyricin abscheidet; man fällt sie durch weingeistige Bleizuckerlösung in der Hitze. Wenn das Bleisalz vom anhängenden Geomyricin und Geocerain durch öfteres Auskochen mit absolutem Alkohol und mit Aether befreit ist, zerlegt man es durch Essigsäure (unter Aether?) und löst die Säure wiederholt in heissem Weingeist, bei dessen Erkalten sie gallertartig sich ausscheidet. Man kann auch die gemengten Wachskörper, Wackenroder's Cerinin, mit Kalilauge verseifen, das Kalisalz mit Chlorbarium fällen und aus der Barytverbindung die Säure wie oben mit demselben Erfolg isoliren. Die Geocerinsäure ist auch aus der Lösung in Steinöl nur gallertartig, nicht krystallinisch zu erhalten; sie bildet getrocknet eine weisse blätterige Masse, schmilzt bei 82°C. und erstarrt bei niederer Temperatur zu einem gelblichen, glänzenden, sehr spröden und leicht pulverisirbaren Wachs.

c) Geocerain, empirische Formel: $C_{56}H_{56}O_4$, isomer mit der Geocerinsäure. Mit diesem Namen belegt Brückner ein indifferentes Wachs, welches man aus dem weingeistigen Auszug der Braunkohlen, nachdem die Geocerinsäure durch Bleizucker entfernt worden, durch Abkühlen als Gallerte gewinnt, sie wird abermals in heissem Weingeist von 60 Proc. aufgenommen, wobei unlösliches Geomyricin zurückbleibt, und durch Schwefelwasserstoff vom überschüssig zugesetzten Bleizucker befreit; die erkaltende Lösung giebt das reine Geocerain als farblose gallertartige Masse von etwas geringerer Consistenz, als die Geocerinsäure besitzt. Eingetrocknet wird das Geocerain weiss und blättrig; es schmilzt bei 80°C. zu einem gelblichen Oel, das beim Erstarren in ein hartes, aber nicht sehr sprödes, eher mildes Wachs übergeht.

Die Constitution beschriebener drei Körper in ihren unmittelbaren Zersetzungsproducten zu studiren, wurde Brückner durch Mangel an reinem Material verhindert; er unterwarf daher die Braunkohle ohne Weiteres der trockenen Destillation, welche ihm ausser beträchtlichen Mengen Leuchtgas ein braunes übelriechendes Oel und eine krystallinische Substanz, Geocerinon, lieferte.

Geocerinon: $C_{110}H_{110}O_2$. Wenn das Destillat mit Brennspiritus ausgekocht und die Lösung abgekühlt wird, so scheiden sich weisse Krystalle aus, welche durch öfteres Auflösen leicht von dem in der Mutterlauge gelöst bleibenden Oel befreit und im reinen Zustand als blendend weisse, mikroskopische sechsseitige Tafeln erhalten werden können. In Weingeist suspendirt, irisiren dieselben perlmutterartig; von verdünntem Weingeist werden sie auch bei Kochhitze wenig gelöst, reichlicher von absolutem Alkohol; sie schmelzen bei 50° C. und verbrennen bei höherer Temperatur und Luftzutritt mit heller Flamme. Durch wässeriges Kali wird das Geocerinon nicht verändert, durch schmelzendes, wie es scheint, oxydirt. Mit mässig erwärmtem Schwefelsäurehydrat verbindet es sich und erstarrt dann zur Gallerte; beim Erhitzen tritt Bräunung ein, es entwickelt sich ein eigenthümlicher Geruch wie nach Wasserstoffgas, welches mit Eisen und Säuren dargestellt wird, zuletzt entbindet sich schweflige Säure unter völliger Verkohlung. Salpetersäure, selbst rauchende, ist fast ohne Einfluss, während Chromsäure ziemlich energisch das Geocerinon in Kohlensäure, einen flüchtigen wie Buttersäure riechenden Stoff, und eine Wachssäure zersetzt, wenigstens giebt die weingeistige Lösung des Oxydationsproductes mit

weingeistiger Bleizuckerlösung einen Niederschlag, was Geocerinon für sich nicht thut.

Das Geocerinon scheint das Keton der Geocerinsäure zu seyn, so dass 2 At. dieser unter Verlust von 2 At. Kohlensäure zu 1 At. des Ketons sich vereinigen:

$$2\,C_{56}\,H_{55}\,O_3 - 2\,CO_2 = C_{110}\,H_{110}\,O_2;$$

ob aber das Geocerinon wirklich auf diese Weise entsteht oder von einem anderen wachsartigen Körper seinen Ursprung nimmt, ist unbekannt; den weiteren Untersuchungen Brückner's hat der Tod ein Ziel gesetzt, möchten sie von Anderen aufgenommen werden! Das Studium verspricht interessante Analogien mit dem Bienenwachs!

Ueber sonstige fossile Wachsarten vergl. Bd. I, S. 932: Braunkohlencampher, und Bd. III, S. 823: Harz.

Carnaubawachs bildet auf der Oberfläche der Carnaubapalmenblätter einen dünnen weissen Ueberzug, der sich von den getrockneten Blättern in Schuppen ablöst. Nach Lewy [1]) ist es leicht zerreiblich, wird von Aether und kochendem Weingeist reichlich aufgenommen und scheidet sich aus den erkaltenden Lösungen krystallinisch aus; der Schmelzpunkt liegt bei 83,5° C.; die procentische Zusammensetzung wurde gefunden zu 80,3 Proc. Kohlenstoff, 13,1 Proc. Wasserstoff und 6,6 Proc. Sauerstoff.

Chinesisches Wachs syn. weisses Insectenwachs, vegetabilisches Spermaceti, Pela, ist eine mehr dem Walrath als Bienenwachs ähnliche Masse, die 1846 und 1847 zum ersten Mal in einiger Menge von China nach England eingeführt worden ist. Die Geschichte des Pela, wie es in China heisst, ist eine sehr dunkle. George Staunton hielt es für das Secretionsproduct eines Insects, welches, nach Stanislaus Julien, *Coccus sebiferus* wäre und auf *Rhus succedanea*, *Ligustrum lucidum*, einem in China sehr verbreiteten Strauch, und auf *Hibiscus syriacus* lebe. Nach Lockart und Westwood dagegen soll ein besonderer durch den Beinamen *sinensis* unterschiedener *Coccus* nur das Ausfliessen des wachshaltenden Saftes bewirken, indem er die Rinde (nach Fortune wahrscheinlich einer Fraxinusart) durchbohre. Mit dieser Bildungsweise stimmt Macgowan überein, nur dass er *Ligustrum lucidum* als wachsgebende Pflanze beansprucht. Das rohe Wachs umgiebt die Zweige mit einer weissen, weichen, sammtartigen und faserigen Hülle ungefähr eine Linie dick; man löst diesen Ueberzug ab und trennt ihn durch Schmelzen mit kochendem Wasser von anhängenden Rindentheilen und sonstigen Unreinigkeiten. Wie bemerkt, hat dieses Product die meiste Aehnlichkeit mit Walrath, doch ist es noch härter und spröder, mehr faserig im Bruch, und unterscheidet sich vorzüglich dadurch, dass es aus Aether krystallisirt im polarisirten Licht farblos erscheint, während Walrath schön blau wird (Martius [2]). Sein Schmelzpunkt liegt bei 83° C. nach Brodie [3]), bei 100° C. nach Martius [4]), bei 81,0° C. nach Duffy [5]), der Erstarrungspunkt bei 80,5° C. nach demselben. Es ist wenig löslich in Alkohol und Aether, leicht in Naphta, aus welcher man es krystallisirt erhalten kann. Von wässerigen Alkalilaugen wird es nicht, wohl aber durch schmelzendes Kalihy-

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXVI, S. 65. — [2]) Pharm. Centralbl. 1854, S. 704. — [3]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLVI, S. 30. — [4]) Journ. de pharm. et de chim. XXIV, S. 224. — [5]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LVII, S. 335.

drat verseift, wobei es in Cerotinsäure und Cerotin (vergl. Supplement S. 751) zerfällt. Durch starkes Erhitzen mit Kalikalk wird es, nach Maskelyne [1]), unter Wasserstoffentwickelung vollauf in Cerosinsäure (welche Lewy im unreinen Zustand *acide sinesique* genannt hatte) verwandelt; der trockenen Destillation unterworfen, liefert es kein Acrolein, sondern Cerotinsäure und Ceroten, den Kohlenwasserstoff der Cerotinsäure, neben öligen Zersetzungsproducten des Cerotens. Im Wesentlichen ist also das Pelacerotinsaures Cerotyloxyd, $C_{54}H_{55}O \cdot C_{54}H_{53}O_3$, analog dem cetylsauren Cetyloxyd im Walrath.

In China verwendet man das Pela seit dem dreizehnten Jahrhundert in immer steigender Allgemeinheit zu Kerzen, welche durch Zusatz von Talg weniger spröde gemacht werden, und als Medicament mit wunderlicher Auswahl (Hanbury [2]). Das Pela ist häufig verwechselt worden mit den Secretionen des *Coccus ceriferus*, dem sogenannten weissen Lack und den Producten der *Flata limbata*, *nigricornis* und anderer Fulgoriden. Der weisse Lack schmilzt bei 62° C., ist spröde und halbdurchscheinend, löslich in Alkohol und Aether, und durch Alkalilauge verseifbar.

Die wachsartige Substanz der *Flata limbata* löst sich leicht in Wasser, schmilzt nicht beim Erwärmen sondern zersetzt sich sofort und verbrennt.

Unter demselben Namen: chinesisches Wachs, kommt im Handel eine Substauz von ganz abweichender Natur vor. Dieses, das auch schlechthin Pflanzenwachs oder Stillingiafett oder chinesischer Pflanzentalg genannt wird, stammt von *Stillingia sebifera*, einer Euphorbiacee. Die reifen Nüsse derselben werden im Mörser vorsichtig gestossen, so dass nur die äussere harte Schale zerspringt, und, nachdem diese abgesiebt ist, in einem Weidengeflecht dem Dampf des siedenden Wassers ausgesetzt; hierbei fliesst das die Kerne einhüllende Fett grösstentheils ab. Das Uebrige gewinnt man durch Ausschmelzen der Samen auf Bambussieben über Kohlenfeuer. Behufs der Reinigung wird das Rohproduct umgeschmolzen und durch Stroh gepresst; nach dem Erkalten bildet es eine harte, brüchige, weisse und durchscheinende Masse, ohne Geruch und Geschmack, Papier nicht fettend, bei 37° bis 40° C. schmelzend. Die Chinesen benutzen die Substanz zu Kerzen, welche eine Hülle von zusammengeschmelztem Pflanzen- und Insectenwachs erhalten und durch *Anchusa tinctoria* oder durch Grünspahn gefärbt werden. Nach v. Borck [3]) besteht dieses Pflanzenwachs vorwaltend aus Stillistearin und ist somit richtiger zu den Pflanzenfetten zu rechnen. Durch heisses Pressen der von obiger Manipulation zurückgebliebenen und dann zerdrückten Kerne wird noch ein fettes Oel, *Ising-Ga* genannt, erhalten, welches jedenfalls auch in geringer Menge dem festen Fett sich beimengt (Martius [4]).

Feigenbaumwachs. Als Bestandtheil des Milchsaftes von mehreren Ficusarten findet man Wachs angegeben, so im Saft der *Ficus galactofera* nach Semmola [5]) 16 Proc.; jedenfalls sind dies dem Caout-

---

[1]) Pharm. Centralbl. 1853, S. 221. — [2]) Journ. de pharm. et de chim. Bd. XXIV, S. 136. — [3]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLVII, S. 240. — [4]) Journ. de pharm. et de chim. Bd. XXIV, p. 224. — [5]) Jahresb. von Berzelius, Bd. XXIV, S. 473.

chouc ähnliche Harze, wie es Marchand[1]) für die Milch des Kuhbaums, *Brosimum galactodendron*, nachgewiesen hat.

Fichtenwachs. Nach Kawalier[2]) enthalten die Nadeln von *Pinus silvestris* eine eigenthümliche Wachssäure, die Ceropinsäure, $C_{36}H_{34}O_5$; die Rinde wahrscheinlich dieselbe Säure; die Borke ein neutrales Wachs, $C_{32}H_{32}O_4$.

Graswachs. Mit dem Chlorophyll wird aus den Blättern und Halmen der gewöhnlichen Gramineen durch Aether eine wachsartige Substanz ausgezogen; nachdem sie durch Alkohol vom Chlorophyll befreit war, fand Mulder[3]) ihre procentische Zusammensetzung zu 79,8 Kohlenstoff, 13,3 Wasserstoff und 6,5 (?) Sauerstoff.

Japanisches Wachs, auch Baumwachs und fälschlich amerikanisches Wachs genannt, kommt von *Rhus succedanea* aus Ostindien theils direct, theils über Amerika, wie es scheint, nicht immer von gleicher Qualität. Das von Meyer und Sthamer[4]) untersuchte, bestand aus grossen runden, 1 Zoll dicken, auf einer Seite gewölbten und gefurchten Scheiben, dem gebleichten Bienenwachs sehr ähnlich, aber etwas weicher und brüchiger, für das Gefühl fettiger und von mehr talgartigem Geruch. Bei längerem Liegen an der Luft überzog es sich mit einem weissen, leicht abwischbaren Hauch; zwischen den Fingern liess es sich kneten, beim Käuen zum groben Pulver zertheilen. In kaltem Alkohol war es fast unlöslich, leichter in kochendem und sehr reichlich in warmem Aether. Der Schmelzpunkt lag bei 42° C., der Erstarrungspunkt bei 40° C. Es wurde durch kochendes wässeriges wie durch schmelzendes Kali verseift, lieferte bei trockener Destillation eine feste fette Säure und Acrolein, bei wochenlangem Erhitzen mit Salpetersäure Bernsteinsäure und war in der Hauptsache Palmitin (vergl. diesen Artikel) ohne Olein. Ein von Oppermann untersuchtes Japanwachs schmolz bei 50°, ein anderes bei 48,8° C. bei sonstiger Uebereinstimmung der äusseren Eigenschaften; nach Brandes soll es nur aus fetter Säure (Wachssäure von Hess) bestehen. Wahrscheinlich haben diese Verschiedenheiten ihren Grund darin, dass sich das Palmitin allmälig in freie Palmitinsäure verwandelt, wie das auch im Palmöl geschieht.

Kohlblätterwachs erstarrt bei 75° C., wird durch Alkalilaugen nicht verseift und von Chevreul mit dem Myricin des Bienenwachses verglichen.

Korkwachs, vergl. Bd. II, S. 111 und Supplement S. 746, Artikel Cerin.

Lerchenschwammwachs. Trommsdorff[5]) belegte mit diesem Namen ein aus dem Lerchenschwamm gewonnenes weisses leichtes Pulver, das in seinen Eigenschaften dem Wachs ähnelt, dessen Zusammensetzung aber nicht bekannt ist.

Myricawachs, vergl. Bd. V, S. 413. Einige ausführliche Notizen über Vorkommen und Gewinnung hat Simmonds[6]) gegeben.

Ocubawachs, vergl. Bd. V, S. 627.

Palmwachs gewinnt man durch Abschaben der Rinde von *Cer-*

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXI, S. 53. — [2]) Pharm. Centralbl. 1853, S. 705 u. S. 724. — [3]) Jahresber. von Berzelius, Bd. XXV, S. 599. — [4]) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. XLIII, S. 335. — [5]) Jahresb. von Berzelius, Bd. XIII, S. 292. — [6]) Pharm. Centralbl. 1854, S. 286.

oxylon andicola, von welcher es ausgeschwitzt wird, Schmelzen in Wasser und Abpressen von den Beimengungen. Es ist hellgelb bis grünlich gelb, in der Kälte sehr spröde und leicht pulverisirbar, erweicht in kochendem Wasser und lässt sich zusammenkneten; eigentliches Schmelzen findet erst über 100° C. statt. Durch Reiben wird es stark elektrisch; in kaltem Weingeist ist es kaum löslich, in kochendem Alkohol soviel, dass die erkaltende Lösung zu einem dicken Brei gesteht, in Aether sehr leicht. Nach Boussingault [1]) enthält es ein Harz, das Ceroxylin von Bonastre (vergl. Bd. II, S. 117), welches beim Abkühlen einer weingeistigen Palmwachsabkochung gelöst bleibt, und eine dem Bienenwachs ganz ähnliche Substanz, welche sich abscheidet und durch wiederholtes Auflösen völlig von Harz zu befreien ist; ferner in sehr geringer Menge einen sehr bitter schmeckenden Stoff, nach Boussingault wahrscheinlich das Salz einer organischen Basis. Der Schmelzpunkt des gereinigten Palmwaches liegt, nach Lewy [2]), bei 72° C.; die procentische Zusammensetzung ist: 80,6 Kohlenstoff, 13,3 Wasserstoff, 6,1 Sauerstoff. Ueber die atomistische Zusammensetzung ist nichts bekannt, da die Verseifungsproducte nicht untersucht sind. Das Wachs findet Verwendung zur Kerzenfabrication, nachdem man es, um die Sprödigkeit zu vermindern, mit Talg vermischt hat (vergl. Bd. II, S. 108: *Cera di Palma*.

Pollenwachs. Nach Frémy und Cloëz [3]) sind die Pollenkörner (von *Lilium croceum*) umgeben von einer weichen Wachshülle, die unlöslich in Wasser, wenig in kochendem Alkohol, leicht in Aether löslich ist, aus der Lösung nur als zähe Masse, nicht in Krystallen erhalten werden kann, neutral reagirt, stark nach Wachs riecht und sich nur unvollkommen verseifen lässt. Die Seife giebt eine ölige Säure mit 79,6 Proc. Kohlenstoff, 12,0 Proc. Wasserstoff und 6,4 Proc. Sauerstoff. Die gelbe Farbe bleicht am Lichte und an der Luft. Frémy und Cloëz stellen diese Substanz in Beziehung zu gewissen gelben Wachsarten, in welchen ein nicht verseifbarer Stoff die Plasticität bedingt.

Syringawachs. Die Blätter der *Syringa vulgaris* führen ein Wachs, welches mit dem aus Gras gewonnenen identisch zu seyn scheint. Es enthält in 100 Thln. 80,5 Kohlenstoff, 13,3 Wasserstoff und 6,2 Sauerstoff (Mulder).

Thujawachs. Nach Kawalier [4]) kommt in den grünen Theilen der *Thuja occidentalis* ein Wachs vor, welches isomer der Palmitinsäure, $C_{32}H_{32}O_4$, und dem Wachs der Fichtenborke ist und nach verschiedenen Verseifungsproducten ein zusammengesetzter Aether von hohem Atomgewicht zu seyn scheint.

Vogelbeerwachs wurde wie das Wachs aus der Wurzelrinde des Aepfelbaums, aus den Beeren von *Sorbus aucuparia* dargestellt, und seine procentische Zusammensetzung zu 68,9 Kohlenstoff, 9,2 Wasserstoff und 22,0 Sauerstoff gefunden (Mulder a. a. O.).

Weizenstärkmehlwachs (vergl. Bd. II, S. 108: Cerainsäure).

---

[1]) Annal. de chim. et de pharm. Bd. LIX, p. 19. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXVI, S. 72. — [3]) Journ. de pharm. et de chim. Bd. XXV, p. 161. — [4]) Pharm. Centralbl. 1854, S. 881.

Zuckerrohrwachs (vergl. Bd. II, S. 117, und Supplement, S. 749: Cerosin. *Ml.*

Pflanzenzellenstoff. Syn.: Cellulose, Pflanzenfaser, Holzfaser, Lignin (nach Berzelius; über Payen's Lignin vergl. Bd. IV, S. 921), Xylon und Amylon (nach Berzelius starre und zarte Cellulose).

Formel: $C_{12}H_{10}O_{10}$.

Die einfachste Form der pflanzlichen Gebilde ist ein belebtes, mit Flüssigkeit gefülltes Bläschen, Zelle genannt; durch Vereinigung mehrerer Zellen entsteht das Zellgewebe, in welchem je nach der Anordnung, Verwachsung und Fortbildung die einfachen Zellen mehr dem Ellipsoid oder dem Rhombendodekaëder sich nähern, oder scheibenartig ausgeplattet oder walzig verlängert erscheinen und mit den Gefässen, deren Grundform ein in der Mitte verdickter spindelförmiger Schlauch ist, die mannigfachsten Combinationen eingehen. So verschiedenartig aber auch die äussere Gestalt, so verschiedenartig auch der Inhalt und die Auskleidung der Zellen und Gefässe seyn mag: das Gerüste, die ursprüngliche Membran ist chemisch immer dieselbe Substanz und kann mit denselben chemischen Eigenschaften aus jeder Pflanze durch geeignete Reactionen dargestellt werden. Die Allgemeinheit des Vorkommens erstreckt sich sogar über die Gränzen des Pflanzenreichs bis in das Thierreich; nachdem früher schon sowohl Schmidt als Schacht[1]) in Frustulien und dem Mantel der Ascidien Cellulose aufgefunden haben, ist sie neuerdings von Virchow[2]) sogar im menschlichen Körper, im *Epithelium ventriculorum cerebri*, in den Gefühlsnerven und dem Rückenmark nachgewiesen worden. Absolut rein tritt die Cellulose in der Natur nirgends auf; nahezu rein ist sie im Flughaar der Baumwollenfrüchte, des Eriophorum, der Compositen u. s. w.; am häufigsten ist sie begleitet von der sogenannten incrustirenden Substanz, dem Lignin Payen's; beide gemeinschaftlich machen den Holzkörper aller Gefässpflanzen aus (vergl. den Art. Holz, Bd. III, S. 870).

In den Rinden der Stengel, der Wurzeln, der Früchte sind die Pflanzenzellen durch Korksubstanz verkittet und verbunden (vergl. die Artikel Kork und Korkstoff, Bd. IV, S. 583 und 589); in der Bastschicht sind es besonders die Saftbestandtheile, welche die langgestreckten Zellen umgeben und ausfüllen. Die Beweisführung, dass die Cellulose von so verschiedenartigem Ursprung doch die gleiche chemische Zusammensetzung besitzt, ist mit ausserordentlichen Schwierigkeiten verknüpft gewesen und hat die Kräfte vieler Chemiker in Anspruch genommen; weil man zur Zeit noch kein Mittel kennt, welches die Cellulose ohne Veränderung aufzulösen vermag, war man einzig darauf beschränkt, die mannigfachen Begleiter derselben, deren Natur oft selbst noch in tiefes Dunkel gehüllt ist, zu entfernen, Lösungsmittel ausfindig zu machen, welche, ohne die Cellulose anzugreifen, nicht nur die anorganischen Saftbestandtheile, die Alkalien, den Kalk, die Talkerde, das Eisen und Mangan, die Kieselsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salzsäure, in einzelnen Fällen noch andere Verbindungen, sondern auch

---

[1]) Jahresber. von Liebig u. Kopp, 1851, S. 595. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXI, S. 59.

die zahllosen pflanzlichen Producte als incrustirende Substanz, Stärke, Dextrin, Zucker, Gummi, Pectin, Proteinkörper, Farbstoffe, Oele, Harze, organische Säuren und Basen und dergleichen beseitigen, war man darauf angewiesen, die endliche Reinheit der Cellulose nur in der Negation zu erkennen, dass die angewendeten Lösungsmittel nichts mehr auszogen, dass beim Verbrennen kein Rückstand blieb. Gay-Lussac und Thénard[1]) versuchten die Reindarstellung durch Extraction der Pflanzentheile mit Weingeist, verdünntem Alkali, verdünnter Salzsäure und Wasser, desgleichen Prout[1]), aber gelangten in der Analyse zu sehr abweichenden Resultaten; Payen[1]) zuerst durfte als Ergebniss einer unendlich mühevollen Arbeit die Behauptung aufstellen, dass für alle Pflanzen der Zellenstoff von gleicher Natur sey; nachdem Payen seine analytischen Objecte wiederholt mit Aether, Weingeist, Salzsäure, Chlor, Alkalien und Wasser behandelt hatte, bis durch keins dieser Reagentien Etwas mehr ausgezogen wurde, fand er im Mittel der zahlreichen Verbrennungen, welche er mit dem nahezu vollkommen gereinigten Zellgewebe der Ovula von Mandeln und Aepfeln, der Gurken, des Hollundermarkes, der Wurzelspongiolen, der Spiralgefässe von *Musa sapientum*, der Blätter von *Agare americana*, der virginischen Pappelwolle, des Coniferenholzes, des vegetabilischen Elfenbeins, der Flechten, der *Conferva rivularis*, des *Agaricus edulus*, des *Boletus igniarius* ausführte, die Zusammensetzung der Cellulose gleich der des Amylum. Zu nahe liegenden Zahlen kamen nach Payen Fromberg[2]), welcher die ähnlich bereitete Zellensubstanz des isländischen Mooses, des *Agaricus albus*, der gewöhnlichen Rüben, der Kohlblätter, Baumhauer[3]), welcher die mit Kali, Essigsäure, Wasser, Weingeist und Aether gereinigten fein geraspelten Samenhüllen von Phytelephas untersuchte, ferner Knop und Schnedermann (vergl. Bd. III, S. 145), welche die fast reine Faser der *Cetraria islandica* verbrannten, doch hielten diese Chemiker die Formel $C_{24}H_{21}O_{21}$ für den treueren Ausdruck ihrer Analysen. Dem beinartig dichten Zellgewebe, wie es sich im Perispermium der *Alstroemeria aurea*, der *Iris cruciata*, des *Phytelephas microcarpos* und *macrocarpos*, in den Caffeebohnen u. s. w. findet, glaubte Mulder[4]) die Formel $C_{24}H_{19}O_{19}$ geben zu müssen. Bedeutendere Abweichungen bemerken wir in den analytischen Resultaten zum Theil auch nur in den berechneten Formeln von Döpping[5]), welcher die Cellulose des Korkes, nachdem durch Sieden mit Salpetersäure der Korkstoff zerstört worden war, untersuchte, von Rochleder und Heldt[6]), welche das Zellgewebe verschiedener Flechten, von Stähelin und Hochstätter[7]), welche die möglichst extrahirte Rinde der *Pinus silvestris* zum analytischen Object sich gewählt hatten, von Blondeau de Carolles[8]), welcher gereinigte Baumwolle für isomer dem Traubenzucker erklärte und für dieselbe die Formel $C_{18}H_{18}O_{18}$ nach dem Atomgewicht seiner Holzschwefelsäure (vergl. diesen Art. Bd. III, S. 908) aufstellte und endlich von Schaffner[9]), der freilich ein wenig gereinigtes Material benutzte. Hinwiederum wurde Payen's For-

---

[1]) Löwig, organische Chemie, 2. Aufl. Bd. I, S. 341 ff. — [2]) Ibid. S. 343. — [3]) Jahresber. von Berzelius, Bd. XXIV, S. 462. — [4]) Ibid. Bd. XXVII, S. 406. — [5]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLV, S. 286. — [6]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLVIII, S. 17. — [7]) Ibid. Bd. LI, S. 72. — [8]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXII, S. 427. — [9]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. L, S. 148.

mel bestätigt durch Mulder[1]) und Schlossberger[2]), welche für die Membran des Hefenpilzes, durch Hoffmann[3]), welcher für mit Salzsäure bis zu beginnender Zerstörung gekochte Leinwand, durch Fromberg, welcher für macerirtes Papier die Zusammensetzung der Stärke fanden; und mit demselben Erfolge analysirten Poumarède und Figuier[4]) Zellenstoff verschiedenen Ursprungs, von der Pappel, der Buche, der Bambusrinde, der Baumwolle, des Leins im Battist und Papier, sowie Mitscherlich[5]) das schwedische Filtrirpapier.

In grösster Reinheit, soweit diese Eigenschaft für einen unlöslichen Körper zu erwarten steht, erhält man die Cellulose am bequemsten aus gebleichtem baumwollenen Zeug oder getragener weisser Leinwand, oder aus schwedischem Filtrirpapier, dadurch dass man diese Materialien, die von der Technik schon ausgezeichnet vorbereitet sind (schwedisches Filtrirpapier hinterlässt beim Verbrennen nur Spuren von Kieselsäure), mit verdünntem Kali, verdünnter Salzsäure, mit siedendem Wasser und Weingeist auszieht.

Zur Darstellung aus Holz ist der von Poumarède und Figuier eingeschlagene Weg der zuverlässigste: Man zertheilt das Holz mit einer Korkfeile in lange dünne Fasern und weicht diese in ätzender Kalilauge ein, nach 24 Stunden wird mit Wasser verdünnt, decantirt, das anhängende Alkali durch Waschen mit Wasser entfernt, das absorbirte mit Salzsäure leicht übersättigt und die saure Lösung durch Wasser beseitigt. Man hat nun die Fasern während 2 bis 3 Tage mit bisweilen erneuerter Lösung von unterchlorigsaurem Natron zu digeriren und dann mit Wasser, schwach alkalischer Flüssigkeit, Salzsäure und Wasser successive zu hehandeln. Die Cellulose ist rein, wenn sie bei der Einwirkung concentrirter Schwefelsäure nicht mehr gebräunt oder geschwärzt wird.

Zum Nachweis der Cellulose in Steinfrüchten und Rinden ist die Korksubstanz, welche die einzelnen Zellen verkittet, durch Kochen mit Salpetersäure (specif. Gewicht = 1,2), der etwas chlorsaures Kali zugesetzt werden kann, zu zerstören (Döpping, Schulz, Mitscherlich), worauf die Zellen unter dem Mikroskop sichtbar werden. Sehr verschiedenartig sind die Methoden, nach welchen die Technik die Darstellung der Pflanzenfaser betreibt. Wir werden hierauf zurückkommen, nachdem wir die Eigenschaften und das Verhalten der reinen Cellulose kennen gelernt haben, und werden dann auch die technisch verwendeten Fasern nach ihrem verschiedenen Ursprung charakterisiren. Die reine Cellulose ist farblos, halbdurchsichtig, seidenartig glänzend, sehr biegsam, je nach dem Ursprung verschieden geformt, sehr hygroskopisch. Ihr specif. Gewicht ist = 1,525. Merkwürdig ist die grosse Indifferenz gegen die gewöhnlichen Agentien, wodurch eben die Cellulose befähigt ist, das Gerüst der Pflanzen zu bilden. Bei gewöhnlicher Temperatur ist sie unveränderlich in trockener Luft und in luftfreiem Wasser — in den ägyptischen Mumiengräbern hat sich die Faser des Holzes und Bastes Jahrtausende erhalten; in Braunkohlenlagern findet man noch Baumstämme einer weit älteren Flora; giebt es doch sogar lebende Bäume, deren Jugend in vorgeschichtliche Zeiten

---

[1]) Löwig, organische Chemie, 2. Aufl. Bd. I, S. 530. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LI, S. 207. — [3]) Ibid. Bd. XLVIII, S. 354. — [4]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLII, S. 25. — [5]) Ibid. Bd. L, S. 144.

fällt. Der gleichzeitigen Einwirkung von Luft und Wasser dagegen vermag die Cellulose nur selten auf die Dauer zu widerstehen; je nach dem Verhältniss von Luft und Wasser unterliegt sie dem Verwesungs- oder Fäulnissprocess. Die Zerstörung wird beschleunigt durch in Zersetzung begriffene stickstoffhaltige Körper, wie wir dies in der Humusbildung (vergl. den Artikel Humus), wie wir dies in der Kartoffelmaische, und im Keimungsprocess bemerken: stark incrustirtes und im Saft gefälltes Holz zersetzt sich weit schneller als reine Leinenfaser; die Kartoffel soll mehr Zucker und Weingeist, als nach dem Amylumgehalt möglich ist, liefern können, wahrscheinlich, weil durch die Diastase etwas zarte Cellulose gleich der Stärke verwandelt wird; dem ähnlich mag im keimenden Samen die Metamorphose der Proteinsubstanzen die Pflanzenzellenwand durch Zuckerbildung zum Verschwinden bringen; selbst in den Verdauungswerkzeugen der Herbivoren ist eine derartige Veränderung der Cellulose wahrscheinlich.

Bei gesteigerter Temperatur verliert die Cellulose das hygroskopische Wasser (vollständig nicht unter 120° C.), wodurch sie etwas an ihrer Geschmeidigkeit einbüsst und leichter zerreiblich wird; in höherer Temperatur bräunt sie sich, indem Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältniss, als sie Wasser bilden, austreten und eine kohlenstoffreichere Verbindung zurücklassen; endlich erleidet sie eine vollständige Zersetzung, unter Luftabschluss: in brenzliche Destillationsproducte, denen des Zuckers gleichend, und Kohle von der Form des zersetzten Zellenstoffs; bei ausreichendem Luftzutritt: in Wasser und Kohlensäure. Vergl. hierüber die Artikel Holzessig und Kohle, zu denen die Arbeiten von Völckel [1]) und Pettenkofer [2]) vielfache Ergänzungen bringen. — Wenn Cellulose unter hohem Druck einer hohen Temperatur ausgesetzt wird, so schmilzt sie vorübergehend und verwandelt sich in eine harte, bituminöse, fast steinkohlenähnliche Masse (Cagniard Latour [3]) und Violette [4]). — Durch länger dauerndes Erhitzen mit Wasser unter Luftzutritt nimmt die Holzfaser die Eigenschaften der Braunkohle an; in Gegenwart von Eisenvitriol wird sie mehr steinkohlenartig (Göppert [5]). Der Eisenvitriol wird allmälig zu Schwefeleisen reducirt, welches sich in Gestalt der verschwindenden Cellulose ablagert. Concentrirte heisse Salzsoole verwandelt ebenfalls ziemlich schnell die Holzfaser in eine braunkohlenartige Masse.

Gegen Metalllösungen, vorzüglich gegen die Lösungen schwacher Basen verhält sich die Cellulose in höchst eigenthümlicher Weise als säureartiger Körper, welcher Eisenoxyd, Manganoxyd, Thonerde, Chromoxyd, Zinnoxyd u. s. w. auf sich niederzuschlagen, sich mit ihnen zu verbinden und durch sie direct oder wenigstens mittelbar zu färben vermag (vergl. die Art. Beize, Färberei, Farbestoffe). Jedenfalls hat hieran die Porosität und Flächenanziehung einen gewichtigen Antheil, insofern diese bis zu einem gewissen Grad die Verwandtschaftskraft ersetzen kann — man denke an die Wirkungen der thieri-

---

[1]) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVI, S. 63; ibid. S. 331; ibid. Bd. LXXXVII, S. 303. — Liebig und Kopp Jahresber. 1851, S. 524. — [2]) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVII, S. 256. — Pharm. Centralbl. 1854, S. 601. — [3]) Jahresber. von Liebig u. Kopp, 1850, S. 540. — [4]) Journ. für prakt. Chem. Bd. LIV, S. 313. — [5]) Ibid. Bd. XLII, S. 57.

schen Kohle — und insofern die flächenreichere Baumwollfaser jene Eigenschaft stärker zeigt als die dichtere Leinenfaser. Vermöge derselben Flächenanziehung nimmt die Cellulose kohlensauren Kalk und Kieselsäure aus Gewässern auf, und geht, während sie sich nach und nach löst, scheinbar ganz in diese Stoffe über, ohne dass sich die Form der Pflanzenzelle im mindesten ändert. Es existiren aber, nach Gladstone[1]), auch wirkliche chemische Verbindungen der Cellulose mit Basen nach bestimmten Verhältnissen der Atomgewichte. Dadurch, dass Gladstone Baumwolle mit concentrirter Kalilauge oder Natronlauge von 1,342 specif. Gewicht 10 bis 30 Minuten behandelte und mit heissem Alkohol von 0,825 specif. Gewicht auswusch, gelangte er zu Verbindungen der Cellulose mit Alkali, welche auf 100 Thln. im Mittel nahezu 14,6 Thle. Kali oder 9,6 Thle. Natron enthielten; es stimmen die Zahlen recht wohl mit der Formel KO (oder NaO) + $C_{24}H_{20}O_{20}$. Wasser zersetzt die Verbindung wieder, nimmt das Alkali hinweg und lässt die reine Faser, nur mechanisch verändert, zurück.

Eine Zersetzung der Cellulose erfolgt durch Alkalien in der Kälte nur langsam, schneller beim Erwärmen, indem unter Sauerstoffaufnahme Kohlensäure entsteht; durch Kochen mit starker Natronlauge zerfällt die Pflanzenfaser allmälig und liefert einen der Stärke sehr ähnlichen, wenn nicht identischen, Körper, der durch Jod gebläut wird; Humussubstanzen entstehen nebenbei aus reiner Cellulose nicht. Da es auch bei dieser Reaction wesentlich auf die grössere oder geringere Vertheilung der Cellulose ankommt und die lockerere sich schneller auflöst, so würde man, mit Berzelius, durch den Namen Amylōn im Gegensatz zu dem widerstandsfähigeren Xylōn nur die mechanische nicht die chemische Verschiedenheit andeuten können. Die pectinartige Substanz, welche Poumarède und Figuier (vergl. den Art. Pectin) aus mehreren Holzarten durch Alkalilösungen ausgezogen haben, ist vermuthlich ein hierher gehöriges Umwandlungsproduct dünnwandiger Cellulose; zwar trat die Stärkereaction mit Jod nicht ein, aber die analytischen Resultate lassen kaum einen Zweifel übrig.

Die schmelzenden Hydrate der Alkalien bedingen eine ungleich kräftigere und tiefergehende Zersetzung; unter Wasserstoffentwickelung bilden sich Ameisensäure, Oxalsäure, endlich Kohlensäure (Gay-Lussac, Peligot), ohne dass Schwärzung eintritt; diese, beruhend auf Bildung von Humussubstanzen, würde anzeigen, dass die Cellulose noch nicht rein, wenigstens nicht frei von incrustirender Substanz war.

In Berührung mit gebranntem Kalk zerfällt die Cellulose allmälig, indem dieser als kräftige Basis die Oxydation der Faser durch den Sauerstoff der Luft zu Kohlensäure und Wasser vermittelt.

Eine noch sehr räthselhafte Wirkung hat das Eisenoxyd auf Pflanzenfaser; es ist bekannt, dass pflanzliche Gewebe in Berührung mit Eisen an feuchter Luft leicht Eisenoxydhydrat aufnehmen (Rostflecke bekommen) und an diesen Stellen bald vermorschen. Man kann sich diese Zerstörung kaum anders erklären, als dass das Eisenoxyd durch fortdauernde Reduction und Oxydation den Sauerstoff der Luft an die Cellulose überträgt und demnach diese langsam verbrennt.

Unter den Säuren wirken die organischen durchaus nicht auf die Cellulose; die anorganischen nur theilweise, nämlich die stärke-

---

[1]) Journ. für prakt. Chem. Bd. LVI, S. 247.

ren oder leicht reducirbaren. Die interessantesten Veränderungen bewirkt die Schwefelsäure; in grosser Verdünnung erscheint sie bei gewöhnlicher Temperatur ganz indifferent gegen den Zellenstoff, aber beim Kochen verwandelt sie ihn allmälig in Dextrin und Traubenzucker. Concentrirte Schwefelsäure hebt den Zusammenhang der Pflanzenfaser je nach deren Wandstärke mehr oder weniger schnell auf (ein auf leinenem oder baumwollenem Gewebe verdunstender Tropfen verdünnter Säure macht als concentrirte das Zeug morsch), die ursachlichen chemischen Vorgänge haben dabei viel Aehnlichkeit mit der Bildung von Aether aus Alkohol durch Schwefelsäure. Wie dort zuvörderst Weinschwefelsäure entsteht, welche als Zersetzungsproducte Aether und wieder Schwefelsäure liefert, so vereinigt sich die Cellulose mit der Schwefelsäure zunächst zu Holzschwefelsäure (vergl. d. Art.), welche in Berührung mit Wasser leicht in Dextrin und freie Schwefelsäure zerfällt. Wenn die Steigerung der Temperatur sorgfältig vermieden und gleichwohl durch gehörige Concentration der Säure die Beweglichkeit der Atome verringert wird, sieht man die Cellulose vor der Dextrinbildung in einen Körper übergehen, der für identisch mit Amylum zu halten ist. Die Bemerkung machte zuerst Harting [1]). Uebergiesst man Baumwolle mit Jodtinctur, so wird sie nur erst beim Trocknen gelb gefärbt; in einem Gemisch von 4 Thln. Schwefelsäurehydrat und 1 Thl. Wasser aber quillt sie auf und färbt sich durch Jod violettblau. Nichtsdestoweniger färbt sich das Pulver, welches man so erhält, dass man die in concentrirter Schwefelsäure gallertartig aufgequollene Cellulose durch Wasser abscheidet und vollkommen säurefrei auswäscht, mit Jodtinctur wie früher gelb, und erst dann blau, nachdem wieder concentrirte Schwefelsäure zugebracht worden ist. — Waschen mit Wasser entfärbt das Product abermals und hinterlässt ein weisses Pulver, ohne dass das Filtrat blau wäre.

Denselben Körper hat Baumhauer [2]) dargestellt, indem er die Feilspäne des vegetabilischen Elfenbeins (von Phytelephas) mit Wasser auskochte, trocknete und mit Schwefelsäure (2 Thle. Schwefelsäurehydrat und 1 Thl. Wasser) kalt zusammenrieb; die Gallerte wurde mit Wasser, vollständiger mit Weingeist gefällt, der flockige Niederschlag gut gewaschen und bei 140° C. getrocknet analysirt. Die Zahlen stimmen mit der Formel $C_{12}H_{10}O_{10}$. Der Körper löst sich wieder in Schwefelsäure, desgleichen in kalter Salpetersäure, während heisse die Verwandlungsproducte der Stärke liefert, löst sich schwieriger in concentrirter Salzsäure; in Ammoniak ist er unlöslich, kann aber doch nicht durch dasselbe vollständig aus saurer Lösung niedergeschlagen werden. In starker Kalilauge quillt er auf und löst sich beim Verdünnen, worauf er durch Essigsäure grösstentheils, mit Alkoholzusatz fast vollständig ausgeschieden werden kann. Schacht [3]) bestätigte die Angaben von Baumhauer und Harting. Berzelius glaubt, dass durch die Schwefelsäure die Cellulose theilweise in Stärke verwandelt werde und mit dieser eine chemische Verbindung eingehe, daher das eigenthümliche Verhalten zu Jod. Als solche Verbindung müsste dann wohl auch das von Poumarède und Figuier sogenannte Papyrin angesehen werden; es ist dieses ein Umwandlungsproduct des Filtrirpapiers, wel-

[1]) Jahresber. von Berzelius, Bd. XXVI, S. 613. — [2]) Ibid. Bd. XXVII, S. 404. — [3]) Ibid. Bd. XXVII, S. 408.

ches durch kurze Berührung (1/2 Minute) mit concentrirter Schwefelsäure und sofortiges Abspülen mit vielem kalten Wasser einer thierischen Membran ähnlich wird, im feuchten Zustand schlüpfrig und weich sich anfühlt, beim Trocknen ein pergamentartiges Ansehen gewinnt und durch Glätten durchscheinend wird. Die Elementarzusammensetzung wurde mit der reinen Cellulose gleich gefunden. Nach Liebig [1]) vermag Schwefelsäure aus Cellulose nicht eigentliche Stärke zu erzeugen, sondern nur einen Körper, der mit der Stärke die Eigenthümlichkeit theilt, durch Flächenanziehung Jod auf sich niederzuschlagen und so sich zu bläuen. Das Experiment übrigens lässt sich, nach Mitscherlich [2]), am einfachsten so anstellen, dass man Filtrirpapier auf einer Glastafel mit concentrirter Schwefelsäure betropft, nach dem Durchsichtigwerden mit kaltem Wasser abspült und mit einer Lösung von Jod in Jodkalium benetzt: so sieht man die Ränder der ausgefressenen Stellen eine intensiv blaue Farbe annehmen.

Cellulose, welche längere Zeit der Einwirkung concentrirter Schwefelsäure ausgesetzt ist, schwärzt sich allmälig und bildet ausser Holzschwefelsäure eine gepaarte Säure, welche zum Paarling einen huminartigen Körper hat (Marchand [3]). Durch Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure erfolgt eine schnelle Zersetzung; die breiartige Masse verkohlt und liefert hauptsächlich Kohlensäure und schweflige Säure. Man benutzt diese Verkohlung der Cellulose zur Darstellung unverlöschlicher Etiquetten, indem man das Papier, auf welchem die Buchstaben mit verdünnter Schwefelsäure ausgezogen sind, einige Zeit erhitzt, bis die Schriftzüge mit schwarzer Farbe hervortreten (Ulex). Die Wirkung der Phosphorsäure ist der der Schwefelsäure in Hauptsache sehr ähnlich, nur weniger kräftig; auch diese Säure hebt im Kochen oder in grösserer Concentration den Zusammenhang der Cellulose auf und verwandelt sie in Stärke, Dextrin, Zucker und huminartige Substanzen.

Weit schwächer äussert sich die Salzsäure, welche nur bei bedeutender Concentration und langem Kochen die organische Structur vernichtet; die aufgequellte Masse wird durch Jod nicht gebläut; wenn durch Salzsäure allein eine violette Färbung hervorgerufen wird, so liegt der Grund in beigemengten Proteinsubstanzen. Harting. Vorerwähnten Säuren nähern sich in ihrer Wirkung einige Chloride. So schwellt concentrirte Chlorzinklösung eingetauchtes Filtrirpapier an, macht es pergamentartig und löst es dann auf, indem anfänglich ein mit Jod sich bläuender Körper, später Zucker entsteht; in höherer Temperatur werden die Zersetzungsproducte des letzteren bemerkbar. Barreswill und Rilliet [4]). Eine schnellere Zersetzung bewirkt die wässerige Lösung von Zinnchlorid; bei gewöhnlicher Temperatur verwandelt sich die Cellulose während des freiwilligen Verdampfens in eine braune caramelartige Masse, die sich mit brauner Farbe zum Theil in Wasser löst; durch beschleunigtes Verdampfen und Erhitzen auf 120° bis 140° C. wird die Reaction bis zur Bildung eines in Wasser, Weingeist, Aether und verdünnten Säuren unlöslichen, sehr fein vertheilten und schwarzbraunen Körpers geführt, dem Maumené [5]) den Namen Cara-

---

[1]) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. XLII, S. 308. — [2]) Journ. für prakt. Chem. Bd. L, S. 144. — [3]) Jahresber. von Berzelius, Bd. XXVI, S. 615. — [4]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LVI, S. 58. — [5]) Jahresber. von Liebig u. Kopp, 1850, S. 612; ferner Pharm. Centralblatt 1854, S. 735.

melin und die Formel $C_{12} H_4 O_4$ giebt. Wir können das Verhalten dieser Chloride der Wirkung des sauren schwefelsauren Kali in der Schmelzhitze an die Seite stellen; in beiden Fällen wird der Siedepunkt einer Säure dadurch wesentlich erhöht, dass man sie in eine erst bei höherer Temperatur wieder zerfallende Verbindung bringt; man würde durch Salzsäure denselben Effect erzielen, wenn man sie gasförmig über 130° C. mit Cellulose in Berührung brächte. Wahrscheinlich entsteht auch durch Zinnchlorid, wie durch Schwefelsäure, vorerst Stärke, Dextrin und Zucker, welcher letzterer durch Wasserverlust caramelisirt wird.

Salpetersäure von 1,20 specif. Gewicht bewirkt bei gewöhnlicher Temperatur keine Zersetzung der Cellulose, selbst bei 100° C. nur eine oberflächliche, während sie hingegen, ähnlich der verdünnten Schwefelsäure, auf Geweben eintrocknend dieselben zerstört. Mit concentrirtester Salpetersäure verbindet sich die Cellulose in der Kälte zu eigenthümlichen explosiven Producten, welche unter den Namen Collodiumwolle, Pyroxylin, Schiessbaumwolle, Xyloidin u. s. w. bekannt und unter den betreffenden Artikeln nachzulesen sind. In der Siedehitze wird Cellulose von starker Salpetersäure in Oxalsäure, Kohlensäure und Wasser zersetzt, gerade so wie Amylum. Ein sehr eigenthümliches Product, welches durch Salpetersäure aus Cellulose erzeugt wird, dessen Natur aber noch in grosses Dunkel gehüllt ist, hat Sacc [1]) unter dem Namen künstliche Pectinsäure beschrieben. Fichtenholzspähne werden durch stundenlanges Kochen mit concentrirter Salpetersäure weiss und breiartig und lösen sich zum Theil. Nachdem die anfänglich lebhafte Entwickelung von salpetriger Säure fast ganz aufgehört hat, entfernt man die unveränderte Salpetersäure nebst entstandener Oxalsäure durch Decantiren mit Wasser und völliges Aussüssen der schleimig aufgequollenen Masse auf Leinwand; im Wasserbad getrocknet ist das Product vollkommen amorph, von hellgrauer Farbe, sehr hygroskopisch, im trockenen Zustand leicht pulverisirbar; unlöslich in reinem Wasser wird diese Substanz doch leicht von ammoniakalischem Wasser aufgenommen; die schwächsten Säuren fällen sie daraus wieder in Gestalt einer farblosen durchscheinenden Gallerte, welche sämmtliche Flüssigkeit gerinnen macht. Die procentische Zusammensetzung drückt Sacc durch die Formel $C_{14} H_{12} O_{13}$ und die Entstehung seiner Pectinsäure aus Fichtenholz durch folgende Gleichung aus:

$2 C_{21} H_{17} O_{15}$ (d. s. 2 Atome Fichtenholz) $+ 7 O + 2 HO = 3 C_{14} H_{12} O_{13}$.

Auf gleichem Weg erhielt Porter [2]) eine weisse Substanz, welche in kochendem Wasser unlöslich war, in Alkalien nur schwierig sich löste und daraus durch Säuren gallertartig flockig oder aus concentrirter Lösung pulverig gefällt wurde, welche durch weiteres Kochen mit Salpetersäure Oxalsäure lieferte und bei 100° C. getrocknet nach der Formel $C_{16} H_{12} O_{14}$ zusammengesetzt war.

Durch Destillation mit Mangansuperoxyd und Schwefelsäure erhält man aus der Cellulose bedeutende Mengen Ameisensäure (Döbereiner).

Chlor wirkt in verdünnter wässeriger Lösung kalt wenig; in grösserer Menge jedoch und besonders beim Erwärmen erfolgt allmälig

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLVI, S. 433. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXI, S. 115.

vollständige Zerstörung, wie es scheint in der Weise, dass Wasserstoff eliminirt und zum Theil durch Chlor substituirt wird; nach Leykauf enthält die mit Chlor gebleichte Baumwolle Chlor innig gebunden.

Aehnlich verhalten sich unterchlorigsaure Salze bei Zusatz von Säuren; ähnlich auch Brom. Jod vermag nur bei höherer Temperatur die Cellulose zu zerstören.

Nachdem wir den reinen Pflanzenzellstoff in seinen chemischen Beziehungen kennen gelernt haben, bleibt uns noch übrig, die in der Technik häufigst angewendeten Pflanzenfasern einer näheren Betrachtung zu unterwerfen, wobei die Form und die natürlichen Beimengungen die wichtigeren Gesichtspunkte abgeben. Die Technik verlangt die Pflanzenfaser zu Flechtwerk oder Seilerarbeit, zu Gespinnst oder Geweb, zu Papier und Pappe, und fordert, dass die Gewinnung und Reinigung, so weit diese nöthig, durch möglichst einfache Manipulation, auf möglichst billigem Wege geschehe. Diesen Ansprüchen genügt zur Zeit vor allen anderen Fasern die Baumwolle.

Die Baumwolle ist das Flughaar der Früchte verschiedener Gossypiumarten, als *G. herbaceum*, *hirsutum*, *barbadense*, *peruvianum*, *religiosum*, *arboreum*, sowie des nahe verwandten Geschlechtes *Bombax pentandrum*. Wenn sie bei dem Entkörnen [1]) gut in Acht genommen wird, ist sie fast reine Cellulose, meist weiss oder mit nur schwachem Schein ins Röthliche, Gelbliche oder Bläuliche und mit einem dünnen eiweissartigen Ueberzug. Sehr wenige Sorten sind von Natur, wahrscheinlich durch innerhalb der hohlen Faser abgelagerte Substanzen, deutlich gefärbt z. B. die röthliche Coyatebaumwolle von den Philippinen oder die bekanntere rostfarbene Nankingbaumwolle von China. Durch das Bd. II, S. 855 beschriebene Bleichverfahren erfolgt die gänzliche Reinigung. Je eine Baumwollenfaser ist eine lange, schwachverdickte uud darum bandartig zusammengefallene, platte, etwas gekräuselte Zelle, die unter dem Mikroskop regelmässig wie ein Pfropfenzieher um sich selbst gewunden erscheint und auch durch Befeuchten mit Wasser sich nicht streckt. Ohne eigentliche Porencanäle zeigt sie häufig eine schiefe gitterartige Streifung; ihr Durchmesser ist 0,01 bis 0,02 Millimeter; ihr Querschnitt hat die Form einer etwas verzogenen ∞. Sie erscheint meist an beiden Enden abgerissen, wenigstens an dem Ende, welches mit der Frucht verwachsen war. Dieser normalen Baumwollfaser finden sich, allerdings spärlich, anders beschaffene Fasern beigemengt; kurz, wenig zäh, stark seideglänzend bilden sie feinverwobene Flocken, welche sich durch die schwierige Färbbarkeit von der gewöhnlichen Baumwolle unterscheiden und deshalb: unfärbbare Baumwolle, *coton mort*, *dead cotton*, heissen. Nach W. Crum [2]) zeigen sie sich unter dem Mikroskop nicht spiralförmig gewunden, hohl und röhrenförmig, sondern als massive Cylinderchen. Ihre Entstehung soll die seyn, dass in den jungen Zellen aus irgend welchem Grund die Vegetationskraft erlischt, dass sodann der darin enthaltene Saft eintrocknet und das Lumen der Röhre ausfüllt. Beim Färben können solche Fasern den Farbstoff nicht leicht aufsaugen und müssen weiss oder doch lichter bleiben als die normale Baumwolle.

Mercerisiren der Baumwolle wird ein von Mercer [3]) in die

---

[1]) Ausführlicheres siehe in Knapp's chemischer Technologie. Bd. II, S. 630. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. L, S. 122. — [3]) Journ. f. pr. Chem. Bd. LV, S. 40.

Technik eingeführtes Verfahren genannt, durch kurze Behandlung der Gespinnste oder Gewebe mit concentrirten Alkalilaugen die Festigkeit und Färbbarkeit zu erhöhen; in ätzenden Laugen schwellen die einzelnen Fasern, wie ein gewundener Darm beim Aufblasen, stark an, verkürzen und verdicken sich. Concentrirte Chlorzinklösung und Schwefelsäure bewirken eine ähnliche mechanische Veränderung der Baumwollfaser; übrigens kann das Verfahren auch auf andere vegetabilische Fasern angewendet werden.

Unter Animalisiren der Baumwolle versteht man das Verfahren, die Faser dadurch, dass man sie mit Fibrin- oder Casein-Kalk überzieht, der thierischen Wolle ähnlich und ebenso färbefähig zu machen. Diese zuerst von Broquette[1]) praktisch angewendete Behandlung der Baumwolle hat Barreswill[2]) mit eigenen Zusätzen ausführlicher beschrieben — der Zweck wird nur unvollkommen erreicht.

Ueber die mechanisch-technische Verwendung der Baumwolle zu sprechen, ist hier nicht der Ort; dem Chemiker ist sie wichtig als Material für Collodium und Schiessbaumwolle und scheint es werden zu können für Luftfilter. Wegen ihrer ungeheuren Porosität besitzt sie in hohem Grade das Vermögen, Gase zu absorbiren und der hindurch streichenden Luft staubförmig suspendirte Körperchen zu entziehen. Nach Schröder und Dusch[3]) verdirbt Fleischbrühe nicht, die in einer mit Baumwollpfropfen geschlossenen Flasche aufbewahrt wird u. s. w. Schimper empfiehlt aus diesem Grund die Baumwolle zur Verwendung bei den Silos, meint aber, dass jedenfalls auch einheimische Pflanzenfasern den gleichen Dienst leisten werden können, als: die Wolle von Eriophorum und anderen. Auf der entgegengesetzten Seite wird die Baumwolle befähigt, Miasmen zu verschleppen.

Die Leinenfaser ist der Bast der Leinpflanze, *Linum usitatissimum.* Kurz vor dem völligen Reifen des Leinsamens, wenn sich die Bastschicht zwar gehörig entwickelt hat, aber noch nicht zu sehr incrustirt ist, wird die Pflanze aus dem Acker gezogen und dem sogenannten Röstprocess unterworfen, durch welchen der Holzkörper brüchig gemacht und die Faser von allen verkittenden und steifenden Producten des pflanzlichen Lebens als Proteinverbindungen, Schleim, Gummi, Kalksalzen u. s. w. befreit wird. Was ungelöst geblieben ist, entfernt in mechanischer Weise das nachfolgende Brechen, Schwingen und Hecheln[4]); die äusserste Reinigung gewährt die Bleiche, durch welche die Leinenfaser ihre theils natürliche, theils im Rösten angenommene Färbung neben anderen Rückständen verliert. Die einzelne Faser ist eine sehr lange, schmale, runde, je nach der Darstellung mehr oder weniger glatte, fadenartige Zelle, deren Höhlung ein so feiner Längscanal ist, dass sie selbst bei 120facher Vergrösserung nur als Linie bemerkbar wird; sie verschmälert sich nach den Enden hin in eine stumpfe Spitze, erscheint unter Wasser betrachtet niemals um sich selbst gedreht. Ihre Breite ist nicht überall gleich und wechselt zwischen 0,01 bis 0,015 Millimeter, indem einem grösseren Durchmesser auch eine erweiterte Höhlung entspricht. In gewissen Abständen ist die Faser durch Porencanäle schief gestreift; eine gitterartige Zeichnung

---

[1]) Dingler, polyt. Journ. Bd. CXV, S. 66. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. L, S. 314. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXIX, S. 232. — [4]) Knapp, chemische Technologie. Bd. II, S. 614.

ist selten und höchstens an den erweiterten Stellen bemerkbar. Dem Verfahren von Mercer unterworfen, verkürzt sich auch die Leinfaser und zeigt die oben besprochene spiralige Windung.

Im Handel wird die Leinfaser unterschieden in Flachs und Werg; ersterer besteht aus unverkürzten und, wie im Bast der Pflanze, parallel gelagerten Fasern; lezteres enthält die beim Schwingen und Hecheln zerrissenen und verworrenen Fasern. Seit neuerer Zeit hat sich auch unter dem Mamen Flachsbaumwolle ein Fabrikat aus der Leinfaser bekannt gemacht. Nachdem vor etwa 20 Jahren Ahnesorge aus Glückstadt versucht hatte, aus Flachsabfällen ein nutzbares baumwollenartiges Product zu erzeugen, nahm Claussen[1]) 1850 die Idee mit der weitgreifenden Absicht wieder auf, sämmtliche Leinenindustrie auf die für die Verarbeitung der Baumwolle geltenden Grundsätze zurückzuführen. In dem Wahne, dass eine mit doppeltkohlensaurem Natron imprägnirte Flachsfaser durch nachherige Einwirkung verdünnter Schwefelsäure in die feinsten Primitivfasern würde zersprengt werden, erreichte er vielmehr durch Behandlung der Faser mit starken Bleichmitteln und Aetzlaugen und durch gewaltsames Zerschneiden und Zerreissen, dass der für sich viel werthvollere Flachs die Eigenschaften der kürzeren und gekräuselten aber allerdings weicheren und geschmeidigeren Baumwolle annahm. Sein Verfahren, das Cottonisiren, wird schwerlich die marktschreierischen Versprechungen erfüllen.

Die Faser des Hanfes (*Cannabis sativa*) theilt mit der Flachsfaser der Ursprung im Bast und die Gewinnung daraus. Die Reinigung wird selten so weit getrieben, da ja der meiste Hanf für Seilerarbeiten Verwendung findet. Die einzelne Faser ist lang und walzenförmig wie die Leinfaser, aber starrer, mit stärker verdickter Wandung und weiterer Innenhöhle; sie wechselt im Durchmesser von 0,012 bis 0,02 Millimeter, zeigt meistens Längsstreifen, mitunter auch die schiefgestellten Porencanäle und endigt mit stumpfer oder zweitheiliger Spitze. Unter dem Einfluss concentrirter Schwefelsäure winden sich die aufquellenden Schichten selten spiralförmig, es erscheinen vielmehr äusserlich parallele Längsstreifen, innerlich kurze Transversalstreifen. Die Hanffaser ist gewöhnlich stark verholzt.

Die Nesselfaser wird nach gleichem Verfahren aus dem Bast von *Urtica dioica*, *cannabina*, *nivea* und *utilis* gewonnen; sie vereinigt die äusseren Eigenschaften der Baumwoll- und Leinenfaser, indem sie stellenweise breit (fast 0,04 Millimeter) und platt, zusammengefallen, um sich gewunden, gitterartig gestreift und an anderen Stellen wieder schmal und walzenförmig ist. Durch Schwefelsäure quellen die äusseren Schichten als breite, die inneren als sehr dichtgewundene zarte Spiralbänder auf. Was gegenwärtig als Nesseltuch verkauft wird, ist meist ein feines Leinengewebe.

Der neuseeländische Flachs oder Hanf stammt von den Blättern des *Phormium tenax;* er besteht aus sehr langen, glänzend weissen oder gelblichen 0,01 bis 0,02 Millimeter breiten, walzigen, starren und stark verholzten Fasern, die allmälig in eine stumpfe Spitze verlaufen. Die Wandung ist ziemlich dick, die Innenhöhle unter dem Mikroskop als einfache Längslinie sichtbar. In Schwefelsäure quillt diese Faser ähnlich der Leinfaser auf.

---

[1]) Polytechn. Centralblatt 1851 und 1852, an mehreren Orten.

Die Faser des Chinagrases (wahrscheinlich von *Corchorus capsularis*) ist sehr lang, starr und bandförmig, aber ohne die Windungen der Baumwolle; sie hat einzelne als schiefgestellte Querlinien sichtbare Porencanäle und bei einem Durchmesser von 0,01 bis 0,02 Millimeter eine ziemlich weite Innenhöhle. Die starke Verholzung macht sie gegen Schwefelsäure sehr widerstandsfähig und der Faser von *Phormium tenax* ähnlich. Man fertigt daraus das sogenannte Grasleinen.

Von den übrigen fremdländischen Fasern, welche für unsere Industrie kaum eine Bedeutung haben, wird es genügen die Namen aufzuführen, zumal auch kaum immer der Ursprung sicher bekannt ist, um wie viel weniger ihre Gewinnung. Es sind: die Palmenfaser von *Sagurus Rumphii* und *Cocos nucifera*, die Nixisfaser von Borassusarten, der Manilahanf von *Musa troglodytarum*, die Pinnafaser von *Bromelia Ananas*, die Lo-Mafaser von *Canna indica*, die Fasern von *Agave americana*, *Aletris nervosa*, *Robinia cannabina*, *Crotalaria juncea*, *Sterculia villosa*, *Bubroma Guzuma*, *Abroma angusta*, *Hibiscus tiliaceus*, *manihot*, *mutabilis*, *Morus papyrifera etc.*

Auch die Bastfaser unserer Linde (*Tilia grandifolia* und *parvifolia*) kann nur eben die Erwähnung beanspruchen, da sie ohne besondere Verarbeitung zum Binden oder zu Matten verbraucht wird.

Für die Papierfabrikation hat man angefangen die Fasern einiger einheimischen Holzarten und des Strohes zu benutzen, indem man den Zusammenhang des Zellgewebes durch starke Alkalien, durch Oxydation mit Chlor, durch Maceration mit Säuren und Wasser aufzuheben sich bemüht und also einen Weg einschlägt, wie ihn der Chemiker im Laboratorium befolgt, wenn er sich die Pflanzenfaser zum Zweck der Analyse reinigt. Im Papier ist die Holzfaser charakterisirt durch die Untermengung mit Tüpfel- oder Markstrahlenzellen; die Strohfaser aber durch die begleitenden Oberhautzellen und Spaltöffnungen.

Endlich haben wir der sogenannten Waldwolle zu gedenken; sie stammt hauptsächlich von den Blättern der *Pinus silvestris*, deren Zellgewebe, nach Entfernung des Oeles durch Destillation und nach Ausziehung des Harzes durch Alkalien, mechanisch durch Klopfen und Schlagen gelockert und verfilzt wird. Man benutzt dieses Product zu Matratzen und Bettdecken.

Wegen des sehr verschiedenen Handelswerthes, den die Gewebe aus Baumwolle, Leinen, Wolle oder Seide, den die Seilerarbeiten aus gewöhnlichem oder neuseeländischem Hanf u. s. w. besitzen, ist man schon längst darauf bedacht gewesen, sichere Unterscheidungsmittel aufzufinden, und hat Hülfe bei der Chemie gesucht, wo der geübte Blick oder Griff des erfahrenen Handelsmannes nicht mehr ausreicht, d. i. bei gemischten Fabrikaten. Wenn es sich darum fragt, ob pflanzliche Faser mit Seide oder Wolle, kurz thierischer Faser, gemischt sey, so ist der Chemiker wohl auch im Stande, nach sehr einfachen Reactionen ein sicheres Urtheil zu fällen; das Verhalten der thierischen Faser (irrthümlicher Weise ist Bd. I. S. 710 angegeben, dass Wolle und Seide der Kalilauge länger widerständen als Baumwolle) zu Alkalilösungen, zu Natronkalk, zu Salpetersäure, zu Pikrinsäure und dergl. und hinwiederum das Verhalten der Pflanzenfaser zu Schwefelsäure und Jod lassen keine Täuschung zu; dagegen ist die

Aufgabe, über den Ursprung verschiedener Pflanzenfasern, welche doch aus denselben Grundstoffen in gleicher Weise zusammengesetzt sind, mit Sicherheit abzusprechen, eine so schwierige für die Chemie, dass sie den Entscheid des Mikroskopes als maassgebend anerkennen muss und nur unterstützen kann. Der chemischen Untersuchung sind nur zwei schwache Anhaltepunkte gegeben, nämlich der Einfluss der mechanischen Beschaffenheit auf den Widerstand, welchen die Pflanzenfaser gegen Lösungsmittel zeigt, und die Eigenthümlichkeit der fremdartigen Stoffe, welche die Pflanzenfaser je nach dem Ursprung begleiten.

Zur Erkennung von Baumwollenfäden in Leinenzeug liefert die besten Resultate die Schwefelsäureprobe; nach Kindt[1]) und Lehnerdt[2]), welche diese Probe fast gleichzeitig empfahlen, ist zunächst die Appretur vollkommen durch Wasser zu entfernen und dann der Stoff wieder zu trocken; man taucht ihn nun zur Hälfte 1 bis 2 Minuten lang in englische Schwefelsäure, bringt ihn unter Wasser, wo die Auflösung der entstandenen Verwandlungsproducte durch vorsichtiges gelindes Reiben zwischen den Fingern und Waschen mit verdünntem Alkali befördert werden kann, presst hierauf zwischen Fliesspapier und trocknet. In der angegebenen Zeit löst sich vollständig nur der aus dünnwandiger Baumwolle gebildete Faden; die Zeit muss genau eingehalten werden, damit sich nicht auch die stärkere Leinenfaser löst. Für eine aus Baumwolle und Leinen gemeinschaftlich gedrehten Faden ist die Probe nicht anwendbar, doch kommt auch ein solcher im Handel nicht vor.

Die Zuziehung von Jodtinctur macht die Probe weder empfindlicher noch sicherer, indem die Blaufärbung nicht nur bei einer stärker verdickten, sondern auch bei einer stärker incrustirten Zelle langsamer eintritt.

Denselben Zweck verfolgt Elsner durch die Färbungs- und Entfärbungsprobe; in einer alkoholischen Krapptinctur färbt sich Leinen nach 10 bis 15 Minuten unrein orangeroth, während die Baumwolle gleichförmig gelb wird; in Cochenilletinctur färbt sich Leinen violett, während die Baumwolle hellroth wird. Da die dunklere Farbennuance des Leinen nur durch incrustirende Substanz bedingt ist, wird diese Probe unzuverlässig für gut gereinigte Leinenfaser; ebenso steht es mit der Entfärbung, welche Baumwolle, durch Cochenille gefärbt und auf schwache Chlorkalklösung gelegt, schneller erfährt als Leinen, wenn dieses noch nicht in den Zustand reiner Cellulose gebracht worden ist.

Auch bei der Kaliprobe von Böttger hängt es ganz von dem Grad der Zubereitung, von der Entfernung der incrustirenden Substanz ab, wie gelb oder braun sich die Fasern des Flachses, des gewöhnlichen und neuseeländischen Hanfes, des Chinagrases u. s. w. in heisser concentrirter Aetzlauge färben oder ob sie ungefärbt bleiben, wie die von Natur reinere Baumwollenfaser.

In sehr origineller Weise sucht Zimmermann[3]) aus der Leichtigkeit Vortheil zu ziehen, mit welcher Baumwolle in Collodium verwandelt werden kann; man soll das Gewebe 8 bis 10 Minuten in

---

[1]) Annal. der Chemie und Pharmacie Bd. LXI. S. 253. — [2]) Jahresbericht von Liebig und Kopp, 1847 und 1848, S. 1122. — [3]) Pharmac. Centralblatt 1852, S. 232.

einem Gemisch von 2 Theilen concentrirter Salpetersäure und 3 Theilen Schwefelsäurehydrat halten, dann in Wasser auswaschen, trocknen und mit alkoholhaltigem Aether digiriren, welcher die Leinenfaser nicht, nur die umgewandelte Baumwollenfaser löst. Nach Wittstein [1]) ist die Probe unzuverlässig.

Die Salpetersäureprobe von Vincent basirt auf der Färbung der incrustirenden Substanzen durch starke Salpetersäure, und bezweckt hauptsächlich die Erkennung des neuseeländischen Hanfes: es färbt sich dieser in Salpetersäure von 36° B. blutroth, der gewöhnliche Hanf nicht. Für Schiffstaue, welche nicht gebleicht werden, erklärt Payen die Probe für recht brauchbar; für gebleichte Waaren kann sie natürlich nicht benutzt werden. Denselben Ausspruch muss man bei der Chlorprobe von Vincent thun; die Faser von *Phormium tenax* färbt sich, nachdem sie 2 bis 3 Secunden mit Chlorwasser behandelt wurde, in Ammoniak lebhaft violett, die Faser von *Cannabis sativa*, *Agave americana* und *foetida*, *Bromelia*, *Hibiscus cannabinus*, *Lagetto*, *Crotalaria juncea*, *Abaca* und *Corchorus capsularis* schwach violett, die Faser von *Asclepias gigantea* und *Linum usitatissimum* nicht.

Schliesslich erwähne ich einer physikalischen Probe, die fast so werthvoll als die Schwefelsäureprobe ist, die Oelprobe, von Frankenstein zu Auffindung der Baumwolle im Leinengewebe angegeben. Sie beruht darauf, dass der reine Leinenfaden durch Eintauchen in Baum- oder Rüböl, dessen Ueberschuss man zwischen Papier abpresst, durchsichtig wird, während der Baumwollenfaden undurchsichtig bleibt, wahrscheinlich weil aus der weiten Innenhöhle der einzelnen Fasern der Luftgehalt nur theilweise verdrängt werden kann; die Appretur muss durch sorgfältiges Auskochen und Ausspülen mit Wasser, die Buntfärbung durch Chlorkalk vorher vollständig entfernt worden seyn.

Ueber die detaillirte Ausführung der meisten dieser Proben, sowie über einige andere von untergeordneter Wichtigkeit ist in der sehr empfehlenswerthen Schrift von Schacht: Die Prüfung der im Handel vorkommenden Gewebe durch das Mikroskop und chemische Reagentien, mit 8 Tafeln lithographirter Abbildungen. Berlin 1853, nachzulesen. [*Ml.*

Pflaster s. Emplastrum.

Pflaumengummi oder Kirschgummi s. Gummi.

Pfund s. Gewichte.

Phäoretin, von φαιός, braun, und ῥητίνη, Harz, also Braunharz, nennen Schlossberger und Döpping [2]) einen von ihnen aus der Rhabarberwurzel abgeschiedenen harzartigen Körper, dessen Zusammensetzung sich durch die Formel: $C_{16}H_4O_7$, ausdrücken lässt. Atomgewicht = 2013,42.

Zur Darstellung des Phäoretins zieht man Rhabarber bis zur Erschöpfung mit 60 — 80 procentigem Alkohol aus, dampft die Auszüge bis zur Extractdicke ab und behandelt das Extract mit Wasser, welches davon einen Theil auflöst, einen anderen zurücklässt. Letzteres wird

[1]) Jahresber. von Liebig und Kopp, 1852, S. 768. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. L, S. 207.

im Wasserbade vollständig ausgetrocknet, dann in der kleinstmöglichen Menge Alkohol von 80 Proc. gelöst und diese Lösung so lange mit Aether versetzt, als ein Niederschlag entsteht. Diesen Niederschlag behandelt man von Neuem mit 80procentigem Alkohol und scheidet ihn dadurch in einen löslichen und einen unlöslichen Theil, welcher letztere wegen seiner äusseren Aehnlichkeit mit dem Apothem den Namen Aporetin erhalten hat (vergl. d. Art.). Die Auflösung giebt beim Abdampfen das Phäoretin, welches, getrocknet und zerrieben, ein gelbbraunes Pulver darstellt. Dieses hat keinen rhabarberähnlichen Geschmack, ist äusserst schwer löslich in Wasser, leicht in Weingeist und Alkalien, aus letzterer Lösung durch Mineralsäuren mit gelber Farbe fällbar, in Essigsäure und concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe löslich. Seine Verbindungen mit Alkalien sind intensiv rothbraun. Auf Platinblech erhitzt, schmilzt es unter Entwickelung von gelben Dämpfen und mit Verbreitung eines schwach rhabarberähnlichen Geruchs. Es bleiben kaum Spuren von Asche. Die Auflösung des Phäoretins in Ammoniak giebt mit essigsaurem Blei einen violettrothen Niederschlag, dessen Zusammensetzung sich aber beim Auswaschen fortwährend zu ändern scheint. *Wp.*

Phaiensulfid s. Ueberschwefelcyanwasserstoffsäure.

Phakolith (von φακή, Linse, und λίθος, Stein, wegen des linsenförmigen Habitus der Krystalle), ein Zeolith, welcher, nach Rammelberg's Analyse, besteht aus 46,20 — 46,46 Kieselerde, 22,30 — 21,45 Thonerde, 10,34 — 10,45 Kalkerde, 0,34 Talkerde, 0,95 Natron, 1,29 Kali und 19,05 — 19,40 Wasser. Dies entspricht einem Sauerstoff-Verhältniss von $SiO_3 : Al_2O_3 : RO : HO = 15 : 6 : 2 : 10$, also einer Atomen-Proportion von 15 : 6 : 6 : 9 : 30. Ein anderer Phakolith, von Anderson analysirt, wurde zusammengesetzt gefunden aus 45,628 Kieselerde, 19,480 Thonerde, 0,431 Eisenoxyd, 13, 304 Kalkerde, 0,143 Talkerde, 1,684 Natron, 1,314 Kali und 17,976 Wasser, entsprechend einem Sauerstoff-Verhältniss von 15 : 6 : 3 : 10, also einer Atomen-Proportion von 15 : 6 : 30. Beide Phakolithe waren von Leipa in Böhmen. Zieht man ferner in Betracht, dass der Phakolith isomorph mit Chabasit ist, so ergiebt sich, dass Mineralien von folgenden verschiedenen Atomen-Verhältnissen eine (annähernd) gleiche Krystallform anzunehmen vermögen.

	SiO_3	Al_2O_3	RO	HO
Phakolith, nach Rammelsberg . . .	15 :	6 :	6 :	30
Phakolith, nach Anderson	15 :	6 :	9 :	30
Chabasit, gewöhnlicher	16 :	6 :	6 :	36
Chabasit von Gustavsberg	18 :	6 :	6 :	36
Chabasit von Faröe nach Durocher .	15 :	6 :	$4^1/_2$:	36

Von den chemischen Formeln dieser Mineralien wird im Artikel Zeolithe die Rede seyn. *Th. S.*

Phalensulfid s. Ammoniumsulfocyanür Suppl. S. 164.

Pharmacie, von φάρμακον, Arzneimittel oder Apothekerkunst, ist derjenige Theil der Naturwissenschaft, welcher sich mit der

Einsammlung, Aufbewahrung und Zubereitung der Arzneimittel beschäftigt und diese nach ärztlichen Vorschriften oder Recepten auszutheilen (zu dispensiren) lehrt.

Alle drei Naturreiche liefern Arzneimittel, man muss daher von dem Pharmaceuten fordern, dass er in verschiedenen Zweigen der allgemeinen Naturwissenschaft, welche häufig in einander fassen, namentlich in Botanik, Chemie und Physik wohl bewandert sey.

Die Pharmacie war in früheren Zeiten gänzlich in den Händen der Aerzte, welche ihre Arzneien selbst sammelten, zubereiteten und dispensirten und erst im achten Jahrhundert fing man an, selbstständige Apotheken zu errichten. *Wp.*

Pharmakolith (d. h. Giftstein, wegen seines Gehaltes an Arseniksäure) ist, nach den Analysen von Klaproth, John und Rammelsberg, $2\,CaO\,.\,AsO_5 + 6\,HO$. Zwei damit verwandte Species sind der Haidingerit und der Pikropharmakolith, ersterer, nach Turner's Analyse, $2\,CaO\,.\,AsO_5 + 3\,HO$, und letzterer (welcher jedoch von einigen Mineralogen als ein unreiner Pharmakolith angesehen wird), nach Stromeyer's Analyse, $5\,CaO\,.\,2\,AsO_5 + 12\,HO$. Alle diese Mineralien wurden durch Zersetzung von Arsenikmetallen (von Speisskobalt, Arsenikkies u. s. w.) und durch Einwirkung der dadurch erzeugten Arseniksäure auf kalkreiche Carbonate gebildet. Der Pharmakolith krystallisirt in monoklinoëdrischen Formen, der Haidingerit rhombisch; doch kommen beide meist nur in kleinen, undeutlichen — ersterer meist in nadelförmigen Massen — vor. In Säuren leicht löslich. Fundorte: Joachimsthal, Riechelsdorf, Andreasberg, Wittichen u. a. *Th. S.*

Pharmakosiderit s. Würfelerz. Auch der Kupferschaum (s. d.) wird mitunter durch diesen Namen bezeichnet. *Th. S.*

Phelensulfid s. Ammoniumsulfocyanür S. 164.

Phellandrin nennen Dévaz und Guillermond[1]) einen eigenthümlichen Bestandtheil des Wasserfenchelsamens, *Semen phellandrii*, zu dessen Bereitung man die zerquetschte Substanz mit Aether auszieht, die filtrirte Lösung mit Kali etwas übersättigt und den grössten Theil des Aethers abdestillirt. Der Rückstand wird in Wasser aufgelöst, das mit Schwefelsäure angesäuert ist, und diese Lösung der Destillation unterworfen. Bei $+ 80^0$ bis 100^0C. geht das Phellandrin über. Es ist eine ölige, sehr wenig gefärbte, neutrale Flüssigkeit, leichter als Wasser und etwas darin löslich, leicht löslich in Alkohol, Aether und Oelen, der Geruch ist widrig. Das Phellandrin soll giftig seyn. *Wp.*

Phen (von φαίνω, scheinen, leuchten) nannte Laurent zuerst das Radical der reinen Carbolsäure, welches er zu $C_{12}H_6$ annahm, wobei er es jedoch unentschieden liess, ob der als Benzol bekannte Körper dieses Radical selbst, oder nur mit ihm isomer sey; den Namen Phen hatte Laurent aber gewählt, weil das Benzol im Leuchtgas sich findet. L. Gmelin hält es der Ableitung des Namens nach für

---

[1]) Bulletin de therapie. Août 1852, p. 171.

passender, statt Phen Phän zu schreiben, und nimmt dieses Radical für identisch mit dem Benzol von Mitscherlich.

Statt $C_{12}H_6$ nehmen wir in den Phenylverbindungen wohl besser ein Radical $C_{12}H_5$ an, das Phenyl (s. d. A.). *Fe.*

Phenakit (von φενακίζειν, täuschen, in Bezug auf seine äussere Aehnlichkeit mit Quarz), nach den Analysen von Hartwall und Beyrich, drittel-kieselsaure Beryllerde, $Be_2O_3 . SiO_3$, also mit dem Beryll $(Be_2O_3 + Al_2O_3) . 2SiO_3$ verwandt. Krystallform: rhomboëdrisch. Härte fast wie Topas. Specif. Gewicht = 2,96 — 3. Farblos bis weingelb, glasglänzend, wasserhell und durchsichtig bis durchscheinend. Vor dem Löthrohr unschmelzbar. Säuren ohne Wirkung. — Findet sich in einem braunen Glimmerschiefer der Takowaja, östlich von Katharinenburg, auch auf Granitgängen im Ilmengebirge, mit Topas und grünem Feldspath. Ferner zu Framont in Lothringen in Brauneisenstein mit Quarz. *Th. S.*

Phenamyl oder **Phenamylol** syn. mit **phenylsaurem Amyloxyd** (s. phenylsaure Salze). *Fe.*

Phenamylidin ein im isolirten Zustande nicht dargestellter Körper, dessen Nitroverbindung Cahours durch Zersetzung des phenylsauren Amyloxyds erhielt, indem er diese Verbindung zuerst mit Salpetersäure und dann mit Schwefelammonium behandelt (s. phenylsaures Amyloxyd). *Fe.*

Phenetidin ist für sich nicht bekannt; seine Nitroverbindung ist ein basischer Körper, ein Zersetzungsproduct des phenylsauren Aethyloxyds bei Behandlung desselben zuerst mit rauchender Salpetersäure, und dann mit Schwefelammonium (s. phenylsaures Aethyloxyd). *Fe.*

Phenetol syn. mit **phenylsaurem Aethyloxyd** (s. phenylsaure Salze).

Phenide nennen Laurent und Gerhardt Verbindungen von wasserfreiem Phenyloxyd $(C_{12}H_5O)$ mit einer wasserfreien Säure zu einer Doppelverbindung, Verbindungen, in welchen nach ihrer Ansicht das Phenyloxyd die Stelle des Aethyloxyds, Methyloxyds u. s. w. einnehmen soll, wonach man das Phenyloxydhydrat als einen Alkohol anzusehen hätte. Auch liesse sich, nach ihnen, ein Phenid als eine Art Amid betrachten, welches analog diesen Verbindungen durch Aufnahme von Wasser in Phenyloxydhydrat und Säurehydrat zerfallen kann. Nachdem Gerhardt jetzt die Darstellung von wasserfreien Säuren angegeben und zugleich gezeigt hat, dass überhaupt zwei wasserfreie Säuren sich vereinigen können, so kann man die Phenide als Verbindungen von wasserfreier Phenylsäure mit einer anderen wasserfreien Säure ansehen. Diese Verbindungen zerfallen unter Einfluss von Wasser und wässerigen Alkalien, indem die einzelnen Säuren wieder Wasser aufnehmen und sich dann trennen. Die Bildung des Benzophenids mit Hülfe von Chlorbenzoyl und seine Zersetzung in Benzoësäurehydrat und Phenyloxydhydrat (vergleiche Supplement Seite 503 und 514) stimmt ganz mit dem Ver-

halten der Verbindung zweier wasserfreier Säuren, wie Gerhardt und Chiozza sie in neuester Zeit dargestellt haben[1]. *Fe.*

Phenol, syn. mit Phenylsäure.

Phensäure, Oxyphensäure nennt Wagner die Pyro-Moringerbsäure, welche nach ihm $C_{12}H_6O_4$ oder $2HO \,.\, C_{12}H_4O_2$, und vielleicht identisch mit Brenzcatechin ist (vergl. Bd. V, S. 484 und Supplementband, S. 744). *Fe.*

Phenschwefelsäure syn. mit Phenyloxydschwefelsäure.

Phenyl nannte Laurent das Radical $C_{12}H_5O$, welches er zuerst in der reinen Carbolsäure annahm, und diese ist dann, nach ihm, das Phenylhydrat: $HO \,.\, C_{12}H_5O$. Am passendsten wird wohl der Kohlenwasserstoff, $C_{12}H_5$, als das Radical der Phenylverbindungen angesehen und als „Phenyl" bezeichnet. Dann ist der als Benzol oder Benzin bekannte Kohlenwasserstoff ($C_{12}H_6$) = Phenylwasserstoff = $(C_{12}H_5)H$, und die Benzolverbindungen Phenylverbindungen.

Das Phenyl ($C_{12}H_5$) schliesst sich dann dem Vinyl (C_4H_3, s. Bd. IV, S. 548) und dem Naphtyl ($C_{20}H_7$, Bd. V, S. 430) an.

Die wichtigsten Verbindungen der Phenylreihe sind folgende:

Phenyl	$= C_{12}H_5$
Phenylwasserstoff	$= C_{12}H_5 \,.\, H$, Benzol;
Phenyloxyd	$= C_{12}H_5O$, wasserfreie Phenylsäure;
Phenyloxydhydrat	$= HO \,.\, C_{12}H_5O$, Phenylsäurehydrat;
Substitutionsproducte der Phenylsäure mit Chlor	$= HO \,.\, C_{12}\left\{\begin{matrix}H_{5-n}\\Cl_n\end{matrix}\right\}O$, Chlorophenylsäuren;
Nitrosäuren	$= HO \,.\, C_{12}\left\{\begin{matrix}H_{5-n}\\{}_nNO_4\end{matrix}\right\}O$, Nitrophenylsäuren;
Phensäure	$= HO \,.\, C_{12}H_5O_3$ (?), Oxyphensäure;
Phenylchlorid	$= C_{12}H_5Cl$
Bichlorphenylchlorid	$= C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\Cl_2\end{matrix}\right\}Cl$, Chlorbenzid;
Trichlorwasserstoff-Bichlorphenylchlorid	$= C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\Cl_2\end{matrix}\right\}Cl + 3HCl$ Chlorbenzin;
Bibromphenylbromid	$= C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\Br_2\end{matrix}\right\}Br$, Brombenzid;
Tribromwasserstoff-Bibromphenylbromid	$= C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\Br_2\end{matrix}\right\}Br + 3HBr$, Brombenzin;
Phenylnitrür	$= C_{12}H_5 \,.\, NO_4$, Nitrobenzid;
Nitrophenylnitrür	$= C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\NO_4\end{matrix}\right\} \,.\, NO_4$, Binitrobenzid;
Phenylthionoxyd	$= C_{12}H_5 \,.\, SO_2$, Sulfobenzid;
Phenyldithionsäure	$= HO \,.\, (C_{12}H_5)^\frown S_2O_5$, Benzinschwefelsäure;
Phenyloxydschwefelsäure	$= (HO,\, C_{12}H_5O) \,.\, 2SO_3$
Phenyloxalsäure	$= HO \,.\, (C_{12}H_5)^\frown C_2O_3$, Benzoësäure;
Phenyloxydbioxalsäure	$= (HO,\, C_{12}H_5O) \,.\, 2C_2O_3$, Phtalsäure (Gerhardt);

---

[1] Annal. de chim. et phys. [3] XXXVII, p. 285. — Annal. d. Chem. u. Pharm., LXXXVII, S. 57. — Jahresber. von Liebig und Kopp, 1852, S. 446.

Phenyloxydkohlensäure . = $(HO, C_{12}H_5O) . 2CO_2$, Salicylsäure (Kolbe);

Phenylcarbaminsäure . . = $HO . \left\{ \begin{matrix} CO, \\ CO_2 \end{matrix} \right\} \left. \begin{matrix} C_{12}H_5 \\ H \end{matrix} \right\} N$ Anthranilsäure;

Phenylamin . . . . . . = $\left. \begin{matrix} C_{12}H_5 \\ H_2 \end{matrix} \right\} N$, Anilin;

Chlorphenylamin . . . = $\left. \begin{matrix} C_{12}\left\{ \begin{matrix} H_4 \\ Cl \end{matrix} \right\} \\ H_2 \end{matrix} \right\} N$, Chloranilin;

Nitrophenylamin . . . . = $\left. \begin{matrix} C_{12}\left\{ \begin{matrix} H_4 \\ NO_4 \end{matrix} \right\} \\ H_2 \end{matrix} \right\} N$, Nitranilin.

Fe.

Phenyläthyl-Harnstoff. Ein Product der Einwirkung von Anilin auf cyansaures Aethyloxyd, von Wurtz[1]) 1851 entdeckt, es ist ein Harnstoff, $C_2H_4N_2O_2$, in welchem 2 Aeq. Wasserstoff ersetzt sind durch 2 Kohlenwasserstoffe, nämlich durch 1 Aeq. Aethyl (C_4H_5) und 1 Aequivalent Phenyl ($C_{12}H_5$); seine Zusammensetzung ist daher: $C_{18}H_{12}N_2O_2$, d. i. $C_2 \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ C_4H_5 \\ C_{12}H_5 \end{matrix} \right\} N_2O_2$.

Der Phenyläthylharnstoff wird erhalten durch Auflösen von Anilin in cyansaurem Aethyloxyd, welches unter beträchtlicher Wärmeentwickelung erfolgt; beim Erkalten gesteht die Masse zu einem Krystallbrei von Phenyl-Aethyl-Harnstoff.

$$\underbrace{C_4H_5O . C_2NO}_{\text{Cyans. Aethyloxyd}} + \underbrace{C_{12}H_7N}_{\text{Anilin}} = \underbrace{C_{18}H_{12}N_2O_2 = C_2 \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ C_4H_5 \\ C_{12}H_5 \end{matrix} \right\} N_2O_2}_{\text{Phenyl-Aethyl-Harnstoff.}}$$

Kali zersetzt diesen Harnstoff unter Aufnahme von Wasser und Bildung von kohlensaurem Kali in Aethylamin und Anilin.

$$\underbrace{C_{18}H_{12}N_2O_2}_{\text{Phenyläthylharnstoff}} + 2(KO . HO) = 2(KO . CO_2) + \underbrace{C_4H_7N}_{\text{Aethylamin}} + \underbrace{C_{12}H_7N}_{\text{Anilin.}}$$

Fe.

Phenylchlorid, Phenylchlorür, entsteht durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Phenyloxydhydrat (s. d. Art., Verwandlungen).

Phenylige Säure syn. mit Phenylsäure.

Phenyloxydhydrat syn. mit Phenylsäure.

Phenyloxydschwefelsäure; Phenylschwefelsäure; Sulfphenissäure; Carbolschwefelsäure; Phanolschwefelsäure; Spirolschwefelsäure; Sulfophenat; Phenschwefelsäure. Diese gepaarte, von Laurent 1841 entdeckte Säure, hat wahrscheinlich die empirische Formel $HO . C_{12}H_5O + 2SO_3$; die Säure

[1]) Comptes rend. de l'acad. XXXII, p. 414. — Annal. d. Chem. u. Pharm. LXXX, S. 346. — Journ. f. prakt. Chem. LIII, S. 44.

ist noch sehr unvollständig untersucht; Laurent hält sie für eine der Aetherschwefelsäure analoge Säure, $HO \cdot SO_3 + C_{12}H_5O \cdot SO_3$; vielleicht ist sie eine Sulfophenylsäure: $(C_{12}H_5O_2)S_2, O_5 + HO$.

Zur Darstellung dieser Säure lässt man die Lösung von Phenylsäure in überschüssiger Schwefelsäure 24 Stunden stehen, mischt dann die verdünnte Flüssigkeit in der Wärme mit kohlensaurem Baryt, und dampft das Filtrat zur Krystallisation ab. Das krystallinische Salz, welches sich gebildet hat, wird in kochendem Weingeist gelöst; beim Erkalten gesteht die Lösung zu einem krystallinischem Brei, welcher mit Alkohol gewaschen, und dessen wässerige Lösung hernach genau mit Schwefelsäure ausgefällt wird. Nachdem sich der schwefelsaure Baryt abgesetzt hat, wird das Filtrat im Vacuum abgedampft. Man erhält so die Phenyloxydschwefelsäure als einen farblosen sauren Syrup.

Die Säure selbst ist wenig untersucht; durch Kochen mit Salpetersäure wird sie zersetzt, es bildet sich Trinitrophenylsäure.

Von den sulfophenylsauren Salzen sind nur zwei direct dargestellt.

Das phenyloxydschwefelsaure Ammoniumoxyd, $NH_4O \cdot C_{12}H_5O \cdot 2SO_3 + HO$, oder nach Laurent, $NH_4O \cdot SO_3 + C_{12}H_5O, SO_3 + HO$, krystallisirt in kleinen Schüppchen; beim Kochen mit Salpetersäure bildet sich schwefelsaures und pikrinsaures Ammoniak.

Phenyloxydschwefelsaurer Baryt: $BaO, C_{12}H_5O_3 \cdot 2SO_3 + 3HO$, oder $BaO \cdot SO_3 + C_{12}H_5O_3 \cdot SO_3 + 3HO$. Das Salz krystallisirt in warzenförmigen Krystallen, welche bei 100^0 3 Aeq. Wasser verlieren; es ist in Wasser löslich.

Als phenyloxydschwefelsaures Methyloxyd, $C_2H_3O \cdot SO_3 + C_{12}H_5O \cdot SO_3$, ist vielleicht die Sulfanisolsäure von Cahours (s. Supplement S. 290) anzusehen. *Fe.*

Phenylsäure, Phenylige Säure, Phenyloxydhydrat, oder nach Gmelin richtiger Phänyloxydhydrat (s. Phen), Phenol von Gerhardt, Phenige Säure, Phensäure, Phenolsäure nach Berzelius, Carbolsäure von Runge, Spirol, Salycon. Eine schwache Säure, welche von Runge 1834 dargestellt und als Carbolsäure beschrieben, von Laurent aber 1840 zuerst ganz rein erhalten und näher untersucht wurde. Laurent gab zuerst auch die Zusammensetzung des Körpers und die seiner Verbindungen an, und nennt die Substanz Phenyloxydhydrat. Seine Zusammensetzung ist $C_{12}H_6O_2$ oder $HO \cdot C_{12}H_5O$. Das Phenyloxydhydrat wird hauptsächlich als Product der trockenen Destillation bei hoher Temperatur erhalten; es findet sich namentlich in grösserer Menge im Steinkohlentheer, aus dem Runge sowie Laurent es darstellten; es bildet sich ferner bei der trockenen Destillation von Benzoëharz (E. Kopp), von Salicylsäure und ihrer Salze (Gerhardt), beim Erhitzen von 2 Thln. Salicin mit 1 Thl. Kalk, und bei der trockenen Destillation des Botanybayharzes von *Xanthoroea hastilis* (Stenhouse), bei der Destillation von Chinasäure (Wöhler), von Moringerbsäure (Wagner), wenn Pelosin mit Chromsäure destillirt wird (Bödecker), oder wenn man Alkoholdämpfe oder Essigdämpfe durch ein glühendes Rohr leitet (Berthelot [1]). Es entsteht ferner durch Zersetzung des Anilins mit salpetriger

[1]) Annal. de chim. et phys. [3] XXXIII, p. 295. — Comptes rend. de l'acad. XXX, p. 210. — Annal. d. Chem. u. Pharm. LXXXI, S. 108. — Pharm. Centralbl. 1851, S. 861.

Säure (Hunt und Hoffmann[1]); und Schlieper glaubte es unter den Oxydationsproducten des thierischen Leims durch wässerige Chromsäure zu finden. Phenyloxydhydrat findet sich jedoch auch im Thierkörper, in kleiner Menge im Harn der Menschen, Kühe und Pferde (Städeler[2]), sowie wahrscheinlich in dem sogenannten Bibergeil oder *Castoreum* (Wöhler); ob sich das Phenyloxydhydrat des Thierkörpers aus einzelnen Bestandtheilen der Nahrung, vielleicht aus Salicin oder demselben ähnlichen Substanzen, oder ob es sich aus dem leimgebenden Gewebe des Körpers selbst bildet, darüber zu entscheiden, fehlt es an bestimmten Versuchen. Ranke[3]) hält es jedenfalls für zweifelhaft, dass das Phenol des Harns sich aus Salicin gebildet habe.

Das Phenyloxydhydrat hat in seiner Darstellung und Eigenschaften die grösste Aehnlichkeit mit dem von Reichenbach zuerst aus dem Buchenholztheer dargestellten Kreosot; die Aehnlichkeit beider Substanzen macht, dass das Phenyloxydhydrat jetzt häufig als „Kreosot oder Steinkohlentheerkreosot" statt des eigentlichen Holztheerkreosots in den Handel kommt, und dass es selbst zweifelhaft ist, ob beide Körper im reinsten Zustande nicht vielleicht identisch sind; L. Gmelin hat in seinem Handbuch (4. Auflage, Bd. V, S. 625) Kreosot und Phenyloxydhydrat als identisch unter Carbolsäure abgehandelt. Der constant verschiedene Siedpunkt beider Körper, sowie ihre verschiedene Zusammensetzung (s. Kreosot, Bd. IV, S. 620) machen die Identität derselben doch mehr als zweifelhaft, und es ist wahrscheinlicher, dass das Holzkreosot homolog ist mit der Phenylsäure.

Am leichtesten kann das Phenyloxydhydrat aus Steinkohlentheeröl erhalten werden, indem dieses rectificirt wird; und zwar findet es sich hauptsächlich in dem Theil des Destillats, welcher zwischen 150° bis 200° übergeht. Dieses Oel wird mit einer heiss gesättigten Lösung von Kalihydrat und mit festem gepulverten Kalihydrat versetzt, wodurch es zu einer weissen, teigartigen krystallinischen Masse erstarrt; auf nachherigem Zusatz von Wasser scheidet sich ein Oel aus, während das phenylsaure Kali im Wasser gelöst bleibt; die wässerige Lösung wird nach Abscheidung des obenauf schwimmenden Oels mit Salzsäure versetzt, das Phenol, welches sich ausscheidet, abgenommen, zuerst mit Wasser gewaschen, dann über Chlorcalcium getrocknet, und endlich wiederholt rectificirt. Um das Destillat vollständig zu reinigen, ist es gut, es bei etwa — 10° krystallisiren zu lassen, aber nur langsam, und nur unvollständig, so dass ein Theil der Säure noch flüssig bleibt; das Flüssige lässt man durch Umkehrung der Flasche abfliessen, aber in trockener Luft, oder bei Abschluss derselben, weil die Krystalle durch Anziehung von wenig Feuchtigkeit fast sogleich zerfliessen würden (Laurent).

Zur Darstellung der Carbolsäure destillirt man (nach Runge) den Steinkohlentheer mit Kupferoxyd, schüttelt das aus 12 Thln. Theer erhaltene Oel mit 2 Thln. Kalk und 50 Thln. Wasser, und lässt es damit 8 bis 12 Stunden in Berührung. Die abfiltrirte wässerige Flüssigkeit wird dann auf $^1/_4$ ihres Volumens eingekocht, wobei sich die basischen Bestandtheile des Oels verflüchtigen; darauf mit Salzsäure versetzt, das

[1]) Sillim, Journ. Novbr. 1849. — Annal. der Chem. u. Pharm. LXXV, S. 360, u. LXXVI, S. 285.

[2]) Annal. der Chem. u. Pharm. LXXVIII, S. 17. — Pharm. Centralbl. 1851, S. 7. — Jahresber. von Liebig u. Kopp. 1850. S. 578.

[3]) Jahresber. von Liebig u. Kopp. 1852, S. 711.

abgeschiedene Oel mit etwas Wasser gewaschen, und dann mit Wasser destillirt, bis etwa $^2/_3$ des Oels überdestillirt sind; das wenigstens anfangs milchige Destillat wird mit Wasser versetzt, um eine klare Lösung zu erhalten, und diese mit basisch essigsaurem Bleioxyd gefällt; der Niederschlag wird ausgewaschen und getrocknet und für sich oder mit Zusatz von sehr wenig Säure destillirt.

Das reine Phenyloxydhydrat ist farblos, es krystallisirt bei niedriger Temperatur in langen Prismen des zwei- und zweigliedrigen Systems; diese Krystalle schmelzen erst bei + 34⁰ bis 35⁰; einmal geschmolzen, krystallisirt das Phenol erst bei + 15⁰; die geringste Menge Feuchtigkeit oder Alkohol und Aetherdampf, die nicht hinreichend ist, um bei der Elementaranalyse bemerkbar zu werden, macht, dass es selbst noch unter 0⁰ flüssig bleibt. Die Phenylsäure hat bei + 18⁰ ein specif. Gewicht von 1,065 (Laurent), oder 1,0626 bei 20⁰ (Runge). Das geschmolzene Phenol ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, sie zeigt keine Einwirkung auf polarisirtes Licht, sie siedet bei 187⁰ bis 188⁰ (Holztheerkreosot erst bei 203⁰). Die Phenylsäure zeigt einen eigenthümlichen dem Bibergeil ähnlichen Geruch, und hat einen brennend ätzenden, aber nicht sauren Geschmack; sie macht auf der Haut weisse Flecke, die bald roth werden und sich in einigen Tagen abschuppen. Sie röthet nicht Lackmus; auf Papier macht sie einen an der Luft wieder verschwindenden Oelfleck.

Das Phenyloxydhydrat nimmt begierig Wasserdampf schon aus der Luft auf, es löst sich bei 20⁰ in 20 Thln. Wasser, in Essigsäure ist es leichter löslich, Alkohol oder Aether lösen es in jedem Verhältniss. Bei hoher Temperatur lässt es sich entzünden, und brennt mit russender Flamme. Jod wird von Phenyloxydhydrat mit brauner Farbe gelöst, ohne zersetzend darauf einzuwirken; auch Schwefel löst sich leicht darin, aus einer nicht gesättigten Lösung scheidet es sich in blassgelben Rhomboidal-Octaëdern ab, eine gesättigte Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer festen Krystallmasse.

Eiweiss wird durch Phenyloxydhydrat coagulirt, diese Reaction zeigt sich noch bei einer Eiweisslösung, welche nur 1 Proc. Substanz enthält; ein Ueberschuss von Eiweiss löst das Coagulum auf. Leimlösung wird in weissen Flocken gefällt; trockener Leim schwillt in Phenylsäure zu einer weissen, zähen, klebrigen Masse auf, welche in der Wärme zu einer zähen fadenziehenden Substanz schmilzt, die an der Luft austrocknet; sie ist weder in kaltem, noch in heissem Wasser löslich, lässt sich aber darin vertheilen.

Eine aufgequollene Thierhaut in eine wässerige Lösung von Phenylsäure gebracht, wird nicht eigentlich gegerbt, verliert aber die Fähigkeit zu faulen; auch anderen thierischen Substanzen nimmt es die Fähigkeit zu faulen; Thierstoffe, welche schon in stinkende Fäulniss übergegangen sind, verlieren ihren Geruch, wenn sie mit Phenol behandelt werden.

Kautschuk verändert sich nicht in Berührung mit Phenylsäure, Bernstein löst sich zum Theil, Colophonium, Copal und andere Harze lösen sich vollständig darin; selbst in einem Gemenge von Alkohol mit Phenylsäure löst sich der Copal vollständig, bleibt aber beim Abdampfen als eine schmierige, nicht austrocknende Masse zurück, welche daher zu Firnissen nicht brauchbar ist.

Ein Fichtenspahn, in eine wässerige Lösung von Carbolsäure ge-

taucht, und dann mit verdünnter Salzsäure befeuchtet, färbt sich, an der Sonne getrocknet, in etwa einer halben Stunde schön blau, und diese Farbe wird von Chlor nicht zerstört; enthielt das Phenyloxydhydrat Anilin, so ist die Farbe grünlich; war noch Pyrrhol darin, so wird sie bräunlich. Nach Laurent färbt sich das Holz, wenn es nach dem Eintauchen in Phenyloxydhydrat mit Salzsäure befeuchtet wird, zuweilen nur grünlich; nimmt man statt Salzsäure Salpetersäure, so wird es beim Trocknen schön blau, aber diese Farbe geht schnell in braun über. Manches Fichtenholz soll nach dem Eintauchen in reine Salzsäure allein, ohne alle Einwirkung von Carbolsäure, beim Trocknen grünlich violett oder blau werden (Lehmann. Wagner). Es ist daher gut, diese charakteristische Reaction gleichzeitig mit demselben Holz und Säure auch ohne Phenyloxydhydrat zu versuchen.

Die Phenylsäure ist für Pflanzen und Thiere ein starkes Gift; selbst in verdünnte wässerige Lösung derselben eingesenkte Pflanzen verwelken schnell; Hunde sterben nach Dosen von wenigen Tropfen Phenyloxyd in einer Viertelstunde unter heftigen Convulsionen (Wöhler und Frerichs).

Das Phenyloxydhydrat verbindet sich wohl mit Basen, verhält sich jedoch mehr einem Alkohol ähnlich als einer Säure; es verbindet sich auch mit Säuren; eine solche Verbindung mit Benzoësäure ist von Gerhardt (seine Phenide) zuerst dargestellt, er erhielt dieselbe nicht direct, sondern durch Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Phenyloxydhydrat; sie ist identisch mit dem Benzoyloxyd, welches Ettling und Stenhouse durch trockene Destillation von benzoësaurem Kupferoxyd erhielten (s. Supplem. S. 501 u. 503).

Es lässt sich wiederholt ohne alle Veränderung über geschmolzener Phosphorsäure destilliren.

Verwandlungen der Phenylsäure. Durch höhere Temperatur. Durch eine glühende Röhre geleitet, wird das Phenyloxydhydrat nur zum kleinsten Theile zerlegt, es bildet sich etwas Naphtalin (Hofmann).

Durch Chlor. Chlorgas zersetzt die Phenylsäure leicht, es bildet sich Salzsäure, und es entstehen Substitutionsproducte, Chlorphenylsäuren, welche je nach der längeren oder kürzeren Einwirkung mehr oder weniger Chloräquivalente enthalten. Die Producte der Einwirkung des Chlors auf Phenylsäure, die Bichlorphenylsäure, die Trichlorphenylsäure und die Quintichlorphenylsäure, sind hauptsächlich von Laurent untersucht (s. Abkömmlinge der Phenylsäure).

Durch chlorsaures Kali und Salzsäure. Wird Phenyloxydhydrat mit starker Salzsäure übergossen, und dann chlorsaures Kali nach und nach zugesetzt, so findet eine lebhafte Einwirkung statt; wird diese zuletzt durch gelindes Erwärmen unterstützt, so verdickt sich das Oel zu einer rotbraunen, halb krystallinischen Masse, einem Gemenge von Chloranil und einem Harz, welches letztere sich mit Weingeist ausziehen lässt, und bei der Destillation für sich zum Theil zersetzt wird, wobei Trichlorphenylsäure überdestillirt. Bei längerer Einwirkung des Chlors geht das Phenyloxydhydrat in eine hellgelbe Masse von Chloranil über.

Durch Phosphorchlorid. Wird wasserfreies Phosphorchlorid mit reinem Phenyloxydhydrat zusammengebracht, so findet sogleich eine Einwirkung statt, es bildet sich ein fast geruchloses, schweres,

dickes Oel, das, mit etwas Wasser und Kali gewaschen, reines Phenylchlorür ist: $C_{12}H_5Cl$; Chlorwasserstoff-Phenid (Laurent und Gerhardt). Dieses Chlorür wird durch Kali, nicht in der Kälte, aber leicht in der Wärme zerlegt, indem sich sogleich wieder Phenylsäure bildet.

Durch Brom. Brom mit Phenyloxydhydrat zusammengebracht, bewirkt sogleich unter Erhitzung der Masse und Entwickelung von Bromwasserstoffsäure eine Zersetzung des Phenyls, und Bildung von Bromphenylsäure. Es ist wahrscheinlich, dass sich auf diese Weise verschiedene Substitutionsproducte der Phenyläure darstellen lassen, bis jetzt ist so nur die Tribromphenylsäure erhalten worden, welche am genauesten untersucht ist, während Brom- und Bibromphenylsäure durch Zersetzung der Bromsalicylsäuren dargestellt werden (siehe unten Bromphenylsäuren unter Abkömmlinge der Phenylsäure).

Durch Salpetersäure. Wenn verdünnte Salpetersäure mit Phenylsäure gemischt wird, so bildet sich eine dunkelgefärbte, harzähnliche Masse, welche sich abscheidet, worauf dann die Lösung roth erscheint.

Wird starke Salpetersäure tropfenweise zu Phenyloxydhydrat gesetzt, so bringt jeder einzelne Tropfen ein Zischen hervor, wie glühendes Eisen beim Eintauchen in Wasser. Hierbei entsteht zunächst ein braunes Harz, dann noch Oxalsäure und zwei Nitrosäuren, die Binitrophenylsäure und die Trinitrophenylsäure oder Pikrinsäure. Zur Darstellung grösserer Mengen der Nitrosäuren kann man zweckmässig den Theil des rohen Steinkohlentheeröls benutzen, welcher bei 170° bis gegen 200° überdestillirt.

Durch Schwefelsäure. Concentrirte Schwefelsäure löst schon in der Kälte das Phenyloxydhydrat in allen Verhältnissen auf, bei welcher Lösung sich leicht etwas Wärme entwickelt. Wird Wasser zu der frisch bereiteten Lösung gemischt, so scheidet sich das Phenyloxydhydrat unverändert ab; hat man aber jene Lösung etwa 24 Stunden stehen lassen, so lässt sie sich gleichförmig mit Wasser mischen, es hat sich Phenyloxydschwefelsäure (s. d. Art. S. 186) gebildet. Beim Erhitzen von überschüssiger Schwefelsäure mit Phenyloxydhydrat wird es zerlegt unter Entwickelung von schwefliger Säure, indem die Masse sich zugleich braun färbt.

Durch Chromsäure. Chromsäure wird durch Phenylsäure energisch reducirt, und dieses färbt sich schwarz.

Durch Bleihyperoxyd. Lässt man Phenyloxydhydrat tropfenweis auf Bleihyperoxyd fallen, so zeigt sich ein schwaches Zischen, und die Substanz wird unter Wärmeentwickelung zersetzt, indem sie sie sich dunkler färbt. Erhitzt man das Gemenge dann mit Wasser, so bildet sich eine gelbbraune Masse, welche noch Bleioxyd gebunden enthält.

In Essigsäure gelöstes Phenyloxydhydrat wird auf Zusatz von Bleihyperoxyd mit Heftigkeit zersetzt.

Durch Quecksilberoxyd und salpetersaures Silberoxyd. Diese beiden Verbindungen werden beim Kochen mit Phenyloxydhydrat zu Metall reducirt. Die hierbei entstehenden Oxydationsproducte sind nicht näher untersucht.

Durch Kalium oder Natrium. In der Kälte wirkt es nur langsam auf Phenylsäure ein; beim Erwärmen damit entwickelt sich Wasserstoffgas, und es bildet sich phenylsaures Kali.

Durch schwefelsaures Eisenoxydul. Eisenvitriollösung färbt sich auf Zusatz von Phenyl lilla, später bildet sich ein gelber Niederschlag.

Durch Chlorbenzoyl. Chlorbenzoyl zeigt in der Kälte keine Reaction auf Phenyloxydhydrat, damit erwärmt, entwickelt sich Salzsäure, und es entsteht eine Doppelverbindung von wasserfreier Benzoësäure mit wasserfreiem Phenyloxyd, welche Laurent und Gerhardt früher als ein „Phenid", als Benzophenid, bezeichnet haben (s. Benzophenid, Supplementband S. 503, und den Artikel Phenide).

Phenylsaure Salze. Die Phenylsäure ist jedenfalls eine nur schwache Säure, wenn man sie überhaupt für eine Säure gelten lassen will; sie verbindet sich wohl direct mit reinen Basen, zersetzt aber nicht die kohlensauren Salze, auch verlieren die phenylsauren Salze beim Kochen mit Wasser schon einen Theil ihrer Säure. Die Verbindungen desselben mit reinen und erdigen Alkalien sind in Wasser löslich und krystallisirbar. Die Salze bringen auf einem Fichtenspahn bei Zusatz von Salzsäure natürlich die Reaction des Phenyloxydhydrats hervor.

Phenylsaures Aethyloxyd[1]). Als Phenetol von Cahours früher bezeichnet, als Salithol von Baly.

Formel: $C_4H_5O \,.\, C_{12}H_5O = C_{16}H_{10}O_2$. Diese Verbindung war von Cahours früher bemerkt als Zersetzungsproduct des salicylsauren Aethyloxyds, aber nicht näher untersucht; Baly stellte sie dann auf gleiche Weise wie Cahours dar aus salicylsaurem Aether und nannte sie deshalb Salithol; bald darauf wurde der Körper nochmals von Cahours untersucht, wobei dieselben Resultate, wie von Baly, erhalten wurden. Nach allen diesen Untersuchungen ward das Salithol von Baly oder das Phenetol als eine einfache Verbindung ($C_{16}H_{10}O_2$) betrachtet, dem Phenol ($C_{12}H_6O_2$) und dem Anisol ($C_{14}H_8O_2$) ähnlich in der Zusammensetzung, da sie sich nur um C_nH_n von einander unterscheiden; sie waren aber nicht eigentlich homolog, weil sie ein verschiedenes chemisches Verhalten zeigen. Erst bei einer späteren Untersuchung fand Cahours, dass das Phenetol die Zusammensetzung und die Eigenschaften des phenylsauren Aethyloxyds habe, und es gelang ihm, diese Verbindung direct aus Phenylsäure, in ähnlicher Weise wie andere Aethylverbindungen, zu erhalten.

Wird salicylsaures Aethyloxyd tropfenweise zu wasserfreiem Baryt gesetzt, mit der Vorsicht, dass die Masse sich nicht zu stark erhitzt, so bildet sich eine Verbindung beider Körper. Bei der trockenen Destillation wird sie zerlegt, es bleibt kohlensaurer Baryt zurück, und es bildet sich Phenetol.

$$\underbrace{C_4H_5O \,.\, C_{14}H_5O_5}_{\text{salicylsaures Aethyloxyd}} + 2\,BaO = \underbrace{C_4H_5O \,.\, C_{12}H_5O}_{\text{phenylsaures Aethyloxyd.}} + 2(BaO \,.\, CO_2)$$

---

[1]) Cahours: Annal. de chim. et de phys. [3] X, p. 360; XXVII, p. 461. — Compt. rend. de l'acad. XXXII, p. 60. — Annal. der Chemie u. Pharm. LXXIV, S. 314 und LXXVIII, S. 225. — Journal für praktische Chemie XLIX, S. 281 und LII, S. 279. — Pharmac. Centralbl. 1849, S. 442 u. 1851, S. 165. — Jahresbericht von Liebig und Kopp, 1849, S. 425 und 1851, S. 526.

Baly: Chem. Societ. Qurt. Journ. II, 28. — Annal. der Chem. und Pharm. LXX S. 269. — Journal für prakt. Chemie, XLVII, S. 419. — Pharm. Centralblatt 1849, S. 715. — Jahresber. von Liebig und Kopp, 1849, S. 425.

Das rohe Destillat enthält neben Phenetol noch etwas Phenol, es wird daher zuerst mit verdünntem wässerigen Kali, dann mit Wasser gewaschen, und zuletzt über Chlorcalcium getrocknet (Cahours und Baly).

Das Phenetol lässt sich aus Phenylsäure direct erhalten, wenn man phenylsaures Kali mit Jodäthyl in zugeschmolzenen Glasröhren auf 100° bis 120° C. erhitzt, oder wenn man es mit ätherschwefelsaurem Kali destillirt (Cahours).

Das phenylsaure Aethyloxyd ist eine farblose Flüssigkeit, leichter als Wasser und darin unlöslich, mit Alkohol und Aether mischbar. Sie hat einen angenehmen aromatischen Geruch, siedet bei 172° C. (Cahours) bei 175° C. (Baly).

Wässeriges Kali zersetzt es selbst in der Wärme nicht, oder wenigstens nur sehr allmälig. Chlor wirkt heftig auf Phenetol ein, es entwickelt sich reichlich Salzsäure, und es entsteht eine zähe Masse, welche nach mehrwöchentlichem Stehen anfangende Krystallisation zeigt.

Brom zersetzt das phenylsaure Aethyloxyd in ähnlicher Weise, es entsteht ein schweres Oel, allmälig zu einer harten krystallinischen Masse gestehend, welche in Alkohol löslich ist und daraus krystallisirt. Diese Krystalle sind ein Gemenge von verschiedenen Bromphenylsäuren in Verbindung mit Aethyloxyd.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Phenetol auf; es bildet sich eine gepaarte Säure, welche mit Baryt ein lösliches krystallisirbares Salz giebt.

Rauchende Salpetersäure reagirt sehr lebhaft auf Phenetol; setzt man zu demselben etwa sein gleiches Volum rauchender Säure, so löst es sich unter starker Erwärmung zu einer violetten oder röthlichen Flüssigkeit, aus welcher durch Zusatz von Wasser ein braunes Oel abgeschieden wird, welches verschiedene Nitroverbindungen, wahrscheinlich auch Nitrophenetol, d. i. nitrophenylsaures Aethyloxyd: $C_4 H_5 O . C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ NO_4 \end{matrix} \right\} O$ enthält.

Kocht man das Phenetol mit Salpetersäure einige Minuten, bis die anfangs braune Flüssigkeit eine hellgelbe Farbe angenommen hat, so scheidet sich auf Zusatz von Wasser ein Oel ab, welches bald krystallinisch erstarrt. Diese Krystalle sind binitrophenylsaures Aethyloxyd (siehe bei Binitrophenylsäure, S. 203).

Phenylsaures Ammoniumoxyd. Wässeriges Ammoniak verbindet sich nicht mit Phenylsäure; trockenes Ammoniakgas aber wird von Phenyloxydhydrat unter Wärmeentwickelung verschluckt, und es bildet sich ein weisses sublimirbares Salz. Wird diese Verbindung in Dampfform durch eine schwach glühende Glasröhre geleitet, so bildet sich nur wenig Anilin; lässt man eine Lösung des Salzes in Weingeist einige Monate stehen, oder erhitzt man es in einer zugeschmolzenen Glasröhre auf etwa 300° C., so erzeugt sich Anilin, im ersten Fall in sehr geringer, nach der zweiten Methode in etwas grösserer Menge. Das phenylsaure Ammoniak zerfällt dabei in Anilin und Wasser.

$$\underbrace{NH_4 O . C_{12} H_5 O}_{\text{Phenylsaures Ammoniak}} = \underbrace{\left\{ \begin{matrix} C_{12} H_5 \\ H_2 \end{matrix} \right\} N}_{\text{Anilin.}}$$

Phenylsaures Amyloxyd[1]; — Phenamyl, Phenamylol. $C_{10}H_{11}O . C_{12}H_5O$. Diese von Cahours entdeckte Verbindung wird in ähnlicher Weise wie das phenylsaure Aethyloxyd erhalten, wenn man Jodamyl auf phenylsaures Kali in einer zugeschmolzenen Glasröhre bei 100° bis 120° C. einwirken lässt. Das phenylsaure Amyloxyd ist ein farbloses klares Oel, von angenehmen aromatischem Geruch, es ist leichter als Wasser, sein Siedpunkt liegt bei 224° bis 225° C.

Concentrirte Schwefelsäure löst dasselbe; die rothgefärbte Flüssigkeit löst sich ohne Veränderung in Wasser, sie enthält eine gepaarte Schwefelsäure, welche mit Baryt ein lösliches krystallisirbares Salz bildet.

Rauchende Salpetersäure greift das phenylsaure Amyloxyd heftig an, es bildet sich ein schweres Oel, das durch Behandlung mit einer alkoholischen Lösung von Schwefelammonium in eine Base übergeführt wird, welche Cahours Nitrophenamylidin genannt hat. Diese Base, welche nicht weiter untersucht ward, ist krystallisirbar, und giebt mit den Säuren krystallisirbare Salze.

Phenylsaurer Baryt: $BaO . C_{12}H_5O + 2HO$. Wird Barytwasser mit etwas überschüssigem Phenyloxydhydrat gekocht, und die Lösung dann im Vacuum abgedampft, so scheidet sich der phenylsaure Baryt in krystallinischen Krusten ab. Bei der trockenen Destillation wird das Salz zersetzt, es entweicht zuerst Wasser, und später destillirt ein Oel über von anfangs süsslichem, hinterher brennendem Geschmack, es enthält Phenyloxydhydrat, aber ausserdem, wie es scheint, einen anderen nicht weiter untersuchten Körper.

Phenylsaures Bleioxyd. Nach den Resultaten von Runge und von Laurent existiren verschiedene Verbindungen der Art.

Wird zu einer Lösung von Phenyloxydhydrat in Alkohol eine Lösung von Bleiessig hinzugetröpfelt, so lange sich der Niederschlag in der überstehenden Flüssigkeit wieder löst, und diese Lösung dann zum freiwilligen Verdampfen hingestellt, so trennt sich hiebei eine leichte wässerige Schicht, eine Lösung von essigsaurem Bleioxyd, von einer schweren ölartigen neutralen Flüssigkeit, welche sich in Weingeist löst, durch Wasser aber zersetzt wird, indem sich freies Phenyloxydhydrat bildet, und gleichzeitig ein Niederschlag von einem basischen Salz entsteht. Die ölartige Flüssigkeit ist vielleicht das neutrale Salz.

Ein basisches Salz, Zweidrittel phenylsaures Bleioxyd, $3PbO . 2C_{12}H_5O + 2HO$, wird erhalten, wenn eine wässerige Lösung von Phenyloxydhydrat mit basisch essigsaurem Bleioxyd gefällt wird; es ist ein weisser käsiger Niederschlag, der nach dem Trocknen bei 130° gelb wird, und bei etwa 200° C. schmilzt.

Durch Auflösen des basischen Bleisalzes in freier Phenylsäure, so wie durch langes Kochen von Bleioxyd und Wasser mit Phenylsäure wird eine syrupartige Flüssigkeit erhalten; die auf letztere Weise dargestellte Substanz erstarrt bei Zusatz von einem oder einigen Tropfen Weingeist zu einer weissen festen Masse (Laurent).

Phenylsaures Kali. Wird trockenes Phenyloxydhydrat mit kohlensaurem Kali zusammengebracht, so wird selbst in der Hitze keine Kohlensäure ausgetrieben. Eine Verbindung von Kali mit Phe-

[1]) Compt. rend. XXXII, p. 60. — Annal. d. Chemie u. Pharm. LXXVIII, S. 225. — Journ. f. prakt. Chem. LII, S. 279. — Pharm. Centralbl. 1851. S. 166.

nylsäure wird erhalten, wenn diese mit Kalihydrat erwärmt wird, oder wenn man Kalium in der Wärme auf Phenyloxydhydrat einwirken lässt; im letzteren Fall entwickelt sich Wasserstoff. Das Salz scheidet sich aus der warmen concentrirten Lösung in feinen weissen Nadeln, welche in Wasser, Weingeist und Aether leicht löslich sind; die Lösung ist stark alkalisch, aber nicht so ätzend wie die freie Säure. Beim Erhitzen des trockenen Salzes, so wie beim Kochen der wässerigen Lösung geht immer Phenylsäure fort.

Phenylsaurer Kalk. Diese Basis bildet, wie es scheint, verschiedene Verbindungen mit Phenylsäure.

Wird überschüssiges Phenyloxyd mit Kalkmilch geschüttelt, so bildet sich ein in Wasser lösliches Salz, welches aber durch die Kohlensäure der Luft leicht zersetzt wird.

Wird Phenyloxydhydrat mit überschüssiger Kalkmilch behandelt, so bildet sich ein im Wasser lösliches basisches Kalksalz, wahrscheinlich $3\,CaO$ auf $2\,(C_{12}H_5O\,.\,HO)$.

Wird die Lösung des letzten Salzes mit Wasser gekocht, so geht Phenylsäure fort, und es scheidet sich ein noch basischeres Salz ab. Eine ähnliche Zersetzung erfolgt, wenn die concentrirte wässerige Lösung des basischen Salzes mit Alkohol versetzt wird; dieser entzieht Phenyloxydhydrat und fällt ein sehr basisches Salz, vielleicht dasselbe, welches sich beim Kochen der wässerigen Lösung für sich bildet.

Phenylsaures Methyloxyd: $C_2H_3O\,.\,C_{12}H_5O$. Durch Zersetzung des salicylsauren Methyloxyds mit Aetzbaryt [1]), in ähnlicher Weise wie bei Darstellung des Phenetols oder des phenylsauren Aethyloxyds (s. d.), ward von Cahours eine Verbindung erhalten, welche er als identisch mit dem Producte der Zersetzung der Anisylsäure mit Baryt erkannte und daher Anisol nannte. Er hat später gefunden [2]), dass der Anisol auch entsteht, wenn Jodäthyl mit phenylsaurem Kali in zugeschmolzener Glasröhre auf 100° bis 120° C. erhitzt, oder wenn methylätherschwefelsaures Kali mit phenylsaurem Kali destillirt wird. Danach ist das Anisol also phenylsaures Methyloxyd [3]).

Phenylsaures Natron. Natrium zersetzt die Phenylsäure in ähnlicher Weise wie das Kalium; das Natronsalz scheint nicht zu krystallisiren.

Andere phenylsaure Salse sind bis jetzt nicht dargestellt und untersucht.

Abkömmlinge der Phenylsäure.

Das Phenyloxydhydrat unterscheidet sich von den meisten der anderen bekannten Alkohole dadurch, dass es ohne eigentliche Zerstörung des Phenylradicals, den Austausch verschiedener Wassesstoffatome gegen andere Elemente, namentlich die Haloide und Untersalpetersäure leicht gestattet. Es resultiren hieraus zahlreiche Substitutionsproducte, welche in ihrem chemischen Charakter noch eine vielfache Aehnlichkeit mit der Phenylsäure besitzen. Bei allen lässt sich deutlich wahrnehmen, dass der Charakter der Phenylsäure als Säure um so stärker hervortritt, je mehr Wasserstoffatome darin durch die genannten Körper substituirt sind. Die Chlorphenylsäuren werden durch Ein-

[1]) S. Supplementband, S. 289. — [2]) S. Literatur bei phenylsaurem Aethyloxd. — [3]) S. d. Artikel „Anisol" im Supplementband S. 289.

wirkung von Chlor auf Phenylsäure, zum Theil auch durch Zersetzung von Indigo mittelst Chlor erhalten. Bis jetzt sind nur die Bichlor-, die Trichlor- und die Quintichlorphenylsäure dargestellt.

Bichlorphenylsäure.

Bichlorphenylige Säure, Chlorphenessäure (Laurent). Bichlorphanolsäure (Berzelius), Bichlorcarbolsäure (L. Gmelin), Chlorspirolsäure (Löwig) Bichlorphenol.

Formel: $\text{H}\!\!\!-\text{O} \cdot C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_3 \\ Cl_2 \end{matrix} \right\} O$. Diese Säure ward von Laurent 1836 zuerst dargestellt und später von ihm näher untersucht. Zur Darstellung derselben kann die unreine Phenylsäure benutzt werden, welche bei Rectification des Steinkohlentheeröls zwischen 170° und 200° übergeht. Man leitet in dieses Oel 1 oder 2 Tage lang Chlorgas, wobei eine starke Entwickelung von Salzsäure stattfindet, und destillirt das erhaltene Product, während man das in der Mitte der Operation übergehende Destillat besonders auffängt, denn dieser Theil enthält hauptsächlich das gechlorte Phenyloxyd, und zwar Bichlor- und Trichlorphenylsäure. Bei diesen Operationen entwickeln sich so stark riechende Producte, dass die Arbeiten nothwendig an einem abgelegenen Orte, entfernt von allen Wohnungen, vorgenommen werden müssen.

Das ölige Destillat wird zur Reindarstellung der Bichlorphenylsäure mit Ammoniak übersättigt, wobei es sich stark erwärmt, und ein schwer lösliches Ammoniaksalz abscheidet, welches beim Erhitzen der Flüssigkeit zum Sieden gelöst und dann filtrirt wird. Das aus dem Filtrat krystallisirende Ammoniaksalz wird in kochendem Wasser gelöst, und die Lösung langsam mit etwas sehr verdünnter Salpetersäure versetzt, so lange sich noch eine braunrothe Substanz ausscheidet; darnach wird wieder filtrirt; auf Zusatz von überschüssiger Salpetersäure zu der Lösung scheidet sich nun eine gallertartige voluminöse Masse ab, ein Gemenge von Bi- und Trichlorphenylsäure, welche Masse beim Umschütteln Klumpen wie geronnene Milch bildet. Der Niederschlag wird ausgewaschen, getrocknet und dann destillirt, und das ölige Destillat mit einer warmen Lösung von kohlensaurem Natron behandelt, wobei nur die Trichlorphenylsäure sich löst, während Bichlorphenylsäure vollständig ungelöst bleibt; zur vollständigen Reinigung wird sie dann nochmals rectificirt.

Die so dargestellte reine Bichlorphenylsäure ist ein Oel von eigenthümlichem unangenehmen und fest anhaftendem Geruch. Sie ist unlöslich in Wasser, aber fast in jedem Verhältniss in Alkohol und Aether löslich. Die Säure röthet nicht Lackmus, verbindet sich jedoch mit freien Basen, zersetzt aber nicht die kohlensauren Salze wie die Trichlorphenylsäure, von welcher sie daher durch Behandlung mit kohlensaurem Salz getrennt werden kann. Mit Ammoniak bildet die Bichlorphenylsäure ein schwer lösliches, krystallisirbares Salz, welches an der Luft schon Ammoniak verliert und dann ölig wird.

Chlor verwandelt die Bichlorphenylsäure in Trichlorphenylsäure. Salpetersäure zersetzt sie und giebt damit die der Trichlorphenylsäure entsprechende Nitrobichlorphenylsäure (s. d., weiter unten).

Trichlorphenylsäure.

Trichlorphenol, Trichlorphenylige Säure, Chlorphenissäure (Laurent), Trichlorphanolsäure (Berzelius), cChlorspirolsäure (Löwig), Chlorindoptensäure (Erdmann).

Formel: $HO \,.\, C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ Cl_3 \end{matrix} \right\} O$. — Die Trichlorphenylsäure entsteht durch Einwirkung von Chlor auf Bichlorphenylsäure, Indigo oder Saligenin; sie ward von Laurent 1836 als Product der Einwirkung des Chlors auf Phenyloxydhydrat zuerst dargestellt, während Erdmann sie 1840 durch Einwirkung von Chlor auf Indigblau erhielt, und Piria zuletzt sie bekam, indem er wässeriges Saligenin mit Chlorgas behandelte und den theils harzigen, theils krystallinischen Niederschlag einige Male mit Schwefelsäurehyrat destillirte. Aus Indigoblau wird Trichlorphenylsäure dargestellt, indem man darauf im feuchten Zustande Chlorgas einwirken lässt und den gelblichrothen Brei destillirt, unter wiederholtem Zurückgiessen des wässerigen Destillats; es sublimirt dabei das sogenannte Chlorindopten in Blättern und Nadeln; dieses wird dann mit Kalilösung erhitzt, wobei Trichloranilin (Chlorindatmit von Erdmann) entweicht, während chlorindoptensaures (trichlorphenylsaures) Kali zurückbleibt.

Am leichtesten lässt die Trichlorphenylsäure sich aus unreinem Phenyloxydhydrat darstellen, man erhält sie immer gleichzeitig mit der Bichlorphenylsäure; letztere bleibt ungelöst, wenn man das Gemenge beider mit kohlensaurem Natron auszieht (s. bei Bichlorphenylsäure). Um die Trichlorphenylsäure in grösserer Menge zu erhalten, wird das mit Chlorgas behandelte Steinkohlentheeröl der fractionirten Destillation unterworfen und das mittlere Destillat, ein öliges Gemenge von Bi- und Trichlorphenylsäure, weiter der Einwirkung von Chlorgas unterworfen, bis das Oel zu einem weichen Krystallbrei erstarrt, welche Masse zwischen Filtrirpapier gepresst wird, um das anhängende Oel zu entfernen; die Krystalle enthalten dann neben der Säure etwas Oel und einen fremden, nicht weiter untersuchten krystallinischen Körper, den Laurent Chloralbin nennt. Das ganze Gemenge wird dann in siedendem wässerigen Ammoniak gelöst, worauf beim Erkalten trichlorphenylsaures Ammoniak krystallisirt; aus der Auflösung dieses Salzes in reinem Wasser wird durch Zusatz von Salzsäure die Trichlorphenylsäure als ein weisser voluminöser Niederschlag erhalten, der ausgewaschen, getrocknet und dann durch Destillation oder durch Krystallisation aus wasserhaltendem Alkohol, gereinigt wird.

Die durch Sublimation oder Krystallisation aus Flüssigkeiten erhaltene Trichlorphenylsäure bildet sehr feine, lange, glänzende Krystalle, und hat einen durchdringenden, lange anhaftenden, unangenehmen Geruch, ähnlich dem der Bichlorphenylsäure. Die Krystalle schmelzen bei 44⁰ zu einem farblosen Oel, welches beim Erkalten zu einer durchscheinenden Masse erstarrt; die Säure siedet bei 250⁰ und destillirt ohne zersetzt zu werden über. Sie löst sich nicht in Wasser, aber in allen Verhältnissen in Alkohol und Aether; auch in wasserhaltendem Alkohol löst sie sich leicht in der Siedhitze, beim Erkalten krystallisirt sie aber fast vollständig wieder heraus. Wird eine alkoholische Lösung der Säure langsam mit Wasser versetzt, so scheidet sie sich in Oeltropfen ab, welche noch Alkohol enthalten und erst allmälig erstar-

ren. Die Säure löst sich auch in Holzgeist, in flüchtigen wie in fetten Oelen.

Beim Erhitzen an der Luft lässt die Säure sich entzünden, und brennt mit stark russender, grünlich gesäumter Flamme unter Entwickelung von Salzsäuredämpfen. Mit Chlorgas behandelt, geht sie in der Wärme, aber langsam, in Quintichlorphenylsäure über; durch Erhitzen mit Salzsäure und chlorsaurem Kali wird sie zu Chloranil (Hofmann). Durch rauchende Salpetersäure wird sie zersetzt, und bei anhaltendem Sieden damit wird ein Product in goldgelben Schüppchen erhalten, welche geruchlos und schmelzbar sind und bei hoher Temperatur leicht sublimiren.

Die Trichlorphenylsäure ist keine sehr starke Säure, sie zerlegt aber doch beim Sieden die kohlensauren Salze, andererseits wird sie aus ihren Salzlösungen auch wieder durch Kohlensäure theilweise ausgefällt; andere Säuren, wie Salpetersäure, Salzsäure u. s. w. scheiden sie vollständig aus ihren Lösungen als eine voluminöse Masse ab. Die Salze sind zum Theil in Wasser löslich; sie zeigen besonders beim Erwärmen den Geruch der Säure; für sich erhitzt, lassen sie $^2/_3$ der Säure entweichen; bei weiterm Erhitzen wird der Rückstand zerstört unter Abscheidung von Kohle und Bildung von Chlormetall. An der Luft erhitzt, brennen die Salze mit russender grün gesäumter Flamme.

Trichlorphenylsaures Ammoniumoxyd: $NH_4O \,.\, C_{12}\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl_3\end{matrix}\right\}O$. Dieses Salz bildet sich leicht durch Lösen der Säure in überschüssigem heissen Ammoniak, es krystallisirt in Nadeln, welche in Wasser schwer löslich sind, die Lösung reagirt schwach alkalisch; beim Verdunsten derselben krystallisirt ein saures Sals mit 2 Aeq. Krystallwasser in feinen kurzen Nadeln. Das neutrale trockene Salz sublimirt bei höherer Temperatur unzersetzt.

Trichlorphenylsaurer Baryt: $BaO \,.\, C_{12}\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl_3\end{matrix}\right\}O$. Es wird aus dem Ammoniaksalz durch Fällen mit einer concentrirten Lösung von Chlorbaryum dargestellt; bei dem Fällen aus kalten Flüssigkeiten schlägt es sich als eine Gallerte nieder; aus kochenden Salzlösungen wird es beim Erkalten in langen, seideglänzenden Nadeln erhalten. Beim Erhitzen des trockenen Salzes geht die meiste Säure unzerzetzt fort.

Das trichlorphenylsaure Kali ist leicht löslich, seine wässerige Lösung reagirt alkalisch.

Trichlorphenylsaures Kupferoxyd wird durch Fällung des Ammoniaksalzes mit schwefelsaurem Kupferoxyd erhalten, der Niederschlag ist dunkelpurpurviolett (Hofmann, Erdmann) oder braunroth (Laurent), er löst sich in kochendem Weingeist, und aus der braunen Lösung krystallisirt das Salz in braunen, glänzenden, schiefen, rectangulären Säulen.

Das trichlorphenylsaure Natron krystallisirt in seideglänzenden leicht löslichen Nadeln.

Trichlorphenylsaures Silberoxyd, $AgO \,.\, C_{12}\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl_3\end{matrix}\right\}O$, wird durch Fällen des Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Silberoxyd als zeisiggelber Niederschlag erhalten.

Die Lösung des trichlorphenylsauren Ammoniaks fällt das essigsaure

Bleioxyd weiss, Eisenoxydsalz röthlich, Eisenoxydulsalz weiss, Kalksalze werden nur aus concentrirten Lösungen gefällt; Kobaltoxydsalze werden röthlich, Nickeloxydulsalze grünlich, salpetersaures Quecksilberoxydul wird weiss und Quecksilberchlorid gelblich gefällt.

Perchlorphenylsäure.

Chlorphenussäure (Laurent), Quintichlorcarbolsäure (Gmelin), gechlorte Chlorindoptensäure (Erdmann).

Formel: $HO \cdot C_{12}Cl_5O$. — Die Säure, von Erdmann entdeckt, entsteht bei längerer Einwirkung von Chlor auf Trichlorphenylsäure, jedoch selbst in der Wärme nur schwierig; viel leichter wird sie erhalten durch Behandlung von Chlorisatin oder Bichlorisatin mit Chlor, und auf diese Weise ist sie zuerst von Erdmann dargestellt; Laurent zeigte, dass sie als Perchlorphenylsäure anzusehen sey.

Den Angaben von Erdmann (s. Bd. II, S. 215) fügt Laurent noch Folgendes hinzu:

Das bei der Behandlung der weingeistigen Lösung von Chlorisatin oder Bichlorisatin mit Chlorgas erhaltene Oel wird, nachdem das Chloranil auskrystallisirt ist, destillirt; zuerst geht unreine Perchlorphenylsäure als ein Oel über, gegen Ende der Operation bilden sich weisse, in Aether unlösliche Krystallnadeln, die von Laurent dargestellt, aber nicht untersucht sind. Die ölige unreine Chlorphenylsäure wird in Kalilauge gelöst, die Flüssigkeit gekocht, das Salz auskrystallisirt, und seine Lösung dann mit Salzsäure neutralisirt; ist die niederschlagene Säure noch gefärbt, so wird sie mit überschüssigem Ammoniak gekocht, bis der Ueberschuss verdampft ist, worauf die Lösung siedend filtrirt wird. Beim Erkalten scheidet sich das sehr wenig lösliche Ammoniaksalz in Krystallen ab; durch Zersetzung desselben mit Salzsäure wird die Perchlorphenylsäure erhalten; ist der Niedershclag nicht ganz weiss, so wird er durch Destillation gereinigt.

Die Perchlorphenylsäure ist der Trichlorphenylsäure im Geruch und in den meisten Eigenschaften sehr ähnlich, nur ist sie weniger leicht schmelzbar und weniger leicht flüchtig. Die Salze dieser Säure sind nicht genauer untersucht.

Das Ammoniaksalz, dessen Darstellung oben angegeben ist, bildet zusammengehäufte Blättchen, es ist in kaltem Wasser wenig löslich.

Das Kalisalz bildet rhombische Säulen und Nadeln.

Das Silbersalz, $AgO \cdot C_{12}Cl_5O$, ist ein citronengelber Niederschlag.

Die Lösung des perchlorphenylsauren Kalis fällt nicht die Kalk- oder Magnesiasalze; sie fällt Chlorbaryum weiss, Eisenoxydul- und Eisenoxydsalze hellbraun, die Bleisalze weiss, die Kobaltoxydulsalze röthlich, schwefelsaures Kupferoxyd dunkelpurpurviolett, Nickeloxydul grünlich, salpetersaures Quecksilberoxydul gelblich weiss.

Bromphenylsäuren. Durch Zersetzung der Phenylsäure mittelst Brom ist bis jetzt nur die Tribromphenylsäure dargestellt. Durch trockene Destillation der entsprechenden Bromsalicylsäuren über Baryt ist eine Bromphenylsäure und eine Bibromphenylsäure erhalten; die beiden letzteren sind nur unvollständig untersucht.

Bromphenylsäure und Bibromphenylsäure.

Die Bromphenylsäure: $HO . C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ Br \end{matrix} \right\} O$, und die Bibromphenylsäure: $HO . C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_3 \\ Br_2 \end{matrix} \right\} O$, wurden von Cahours[1]) durch Zerlegung der Bromsalicylsäuren erhalten, als er ein Gemenge von Bromsalicylsäure oder von Bibromsalicylsäure mit Sand und Baryt der trockenen Destillation unterwarf, und das Product nochmals über ein Gemenge von Baryt und Sand destillirte. Die beiden Säuren bilden sich hier, indem die Bromsalicylsäuren $HO . C_{14} \left\{ \begin{matrix} H_{5-n} \\ Br_n \end{matrix} \right\} O_5$ zerfallen in $\underbrace{HO . C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_{5-n} \\ Br_n \end{matrix} \right\}}_{\text{Bromphenylsäure.}} O$ und $2 CO_2$.

Die Bromphenylsäure ist eine farblose Flüssigkeit, die Bibromphenylsäure ein in der Kälte krystallisirendes Oel. Bromanisol und Bibromanisol sind nach den neuesten Untersuchungen Cahours, als die Verbindungen der Bromphenylsäure und der Bibromphenylsäure mit Methyloxyd anzusehen (s. Supplm. S. 295).

Tribromphenylsäure.

Diese Säure ist von Laurent 1841 zuerst dargestellt und Bromphenissäure genannt, sie ist später von Erdmann durch Einwirkung von Brom auf Indigblau erhalten und als Bromindoptensäure (s. d. A.) bezeichnet; durch Zersetzung der Tribromsalicylsäure hat Cahours endlich eine Säure von gleicher Zusammensetzung wie die Tribromphenylsäure erhalten, die unzweifelhaft auch mit ihr identisch ist.

Formel: $HO . C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ Br_3 \end{matrix} \right\} O$. — Zur Darstellung der Säure wird Phenylsäure mit Brom versetzt, wobei die Masse sich erhitzt und unter Aufbrausen Bromwasserstoff entweicht; man fügt das Brom so lange hinzu, als sich noch das Aufbrausen bemerkbar macht, unterstützt die Einwirkung zuletzt durch schwaches Erwärmen und lässt die Flüssigkeit dann erkalten, wobei sie zu einer braunen Masse gesteht, die in verdünntem siedenden Ammoniak gelöst, filtrirt und durch Salzsäure gefällt wird. Dieselbe Säure wird erhalten, wenn feuchtes Indigblau mit Brom behandelt, und dann die gelbe Masse destillirt wird; das Destillat wird darauf mit Kali gekocht, wobei sich tribromphenylsaures Salz bildet, aus dessen Lösungen Salzsäure die Säure abscheidet.

Die Tribromphenylsäure ist farblos, sie wird durch Schmelzen oder beim Sublimiren, oder aus ihren Lösungen in weissen Nadeln krystallisirt erhalten; diese haben einen eigenthümlichen Geruch, ähnlich dem der Trichlorphenylsäure; die Säure ist unlöslich in Wasser, aber ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aether; bei hoher Temperatur schmilzt sie und destillirt unverändert über.

Die Säure wird durch Kochen mit Salpetersäure zersetzt, es bildet sich zuerst ein röthliches Harz, welches sich bei fortgesetztem Kochen allmälig löst und in Pikrinsäure übergeht.

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3] XIII, p. 102.

Die Tribromphenylsäure bildet mit Basen Salze, die zum Theil in Wasser löslich sind; Salzsäure und Salpetersäure fällen aus diesen Lösungen die Tribromphenylsäure in weissen Flocken. Beim Erhitzen werden die Salze zersetzt, ein grosser Theil der Säure destillirt unverändert über, ein kleinerer Theil zerlegt sich unter Bildung eines Brommetalls und reichlicher Abscheidung von Kohle.

Das tribromphenylsaure Ammoniumoxyd krystallisirt in feinen Nadeln, es fällt nicht die verdünnten, sondern nur die concentrirten Lösungen von Chlorcalcium und Chlorbaryum krystallinisch; essigsaures Blei weiss, essigsaures Kupferoxyd braunroth; der letztere Niederschlag ist in Weingeist löslich; salpetersaures Silberoxyd giebt einen orangefarbenen Niederschlag.

Nitrophenylsäuren. Sie werden durch Erhitzen der Phenylsäure mit Salpetersäure erhalten.

Nitrophenylsäure.

Formel: $HO \cdot C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ NO_4 \end{matrix} \right\} O$. — Diese Säure findet sich, wie Hofmann [1]) nachgewiesen hat, unter den Zersetzungsproducten der Phenylsäure durch Einwirkung von Salpetersäure. Leichter erhält man sie nach demselben durch Behandlung von Anilin (Phenylamin) mit einer Mischung von Salpetersäure und arseniger Säure. Ueber ihre Eigenschaften ist nichts weiter mitgetheilt, als dass sie in sehr schönen Krystallen anschiesst.

Binitrophenylsäure.

Nitrophenessäure von Laurent; Binitrocarbolsäure (Gmelin); Binitrophenol, Binitrophanolsäure (Berzelius); $_b$Nitrospirolsäure (Löwig). Diese Säure, deren Zusammensetzung $HO \cdot C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_3 \\ 2\,NO_4 \end{matrix} \right\} O$ ist, ward 1841 von Laurent zuerst dargestellt, durch Einwirkung von Salpetersäure auf Phenyloxydhydrat; Cahours erhielt sie später durch Zersetzung von Binitranisol mit einer weingeistigen Lösung von Kali (s. Supplementbd. S. 293).

Zur Darstellung der Säure wird 1 Thl. Steinkohlentheeröl in einer grossen Porcellanschale nach und nach mit $1^1/_5$ Thl. gewöhnlicher Salpetersäure übergossen; es zeigt sich sogleich eine heftige Einwirkung; die Masse braust stark auf, und steigt deshalb leicht über, aber es entwickeln sich doch wenig rothe Dämpfe. Durch die Einwirkung der Säure auf das Oel wird so viel Wärme frei, dass wenn man nach jedesmaligem Aufhören des Schäumens sogleich eine frische Säuremenge hinzusetzt, die Zersetzung vollendet wird, ohne dass das Gemenge von aussen erwärmt zu werden braucht. Nachdem sich keine Einwirkung mehr zeigt, wird die rothbraune harzige Masse mit wenig kaltem Wasser abgewaschen, um die freie Salpetersäure zu entfernen, und dann mit verdünntem wässerigen Ammoniak gekocht; aus der abfiltrirten Lauge scheidet sich ein braunes unreines, kaum krystallinisch aussehendes Salz ab, welches von der Mutterlauge getrennt und dann wiederholt aus Wasser umkrystallisirt wird; erst bei der vierten oder fünften Krystallisation wird

[1]) Annal. der Chemie, Bd. LXXVII, S. 359.

reines binitrophenylsaures Ammoniak gewonnen. Von 100 Thln. Steinkohlentheeröl können etwa 40 Thle. reines Ammoniaksalz erhalten werden (Laurent).

Aus der wässerigen Lösung des Ammoniaksalzes scheidet sich auf Zusatz von Salpetersäure die Binitrophenylsäure sogleich ab; durch Umkrystallisiren aus Alkohol wird sie vollständig gereinigt.

Die Binitrophenylsäure krystallisirt in geraden rectangulären Säulen, sie sind schwach blassgelb; sehr dünne Krystalle, sowie das fein zerriebene Krystallpulver erscheinen weiss. Die Säure ist geruchlos und anfangs scheint sie auch geschmacklos, hintennach entwickelt sie aber einen etwas bitteren Geschmack. Sie schmilzt bei 104° und erstarrt zu einer blättrig krystallinischen Masse; beim vorsichtigen Erhitzen geringer Quantitäten von einigen Decigrammen lässt sie sich unzersetzt destilliren; schnell in einem Glassrohr erhitzt, verpufft sie schwach mit rother russender Flamme, indem ein kohliger Rückstand bleibt. Beim Erhitzen an der Luft verhält sie sich ähnlich.

Die Binitrophenylsäure ist unlöslich in kaltem Wasser und selbst in siedendem Wasser nur wenig löslich; Alkohol löst davon in der Siedhitze nur $1/4$ seines Gewichts, beim Erkalten krystallisirt die Säure aber grösstentheils wieder heraus. Aether löst sie ziemlich leicht. Die Lösungen färben Haut und Haare intensiv gelb.

Die Binitrophenylsäure löst sich in siedender Salzsäure auf, beim Erkalten der Lösung krystallisirt sie in farrnkrautähnlichen Massen. Auch warme Schwefelsäure löst sie reichlich und Wasser scheidet sie unverändert ab. Durch erwärmte Nordhäuser Schwefelsäure wird sie unter Aufschäumen zersetzt und es bildet sich hierbei eine gepaarte Schwefelsäure, deren Barytsalz in Wasser löslich ist; wird die Nitrosäure mit der Schwefelsäure stark erhitzt, so wird die Masse braun und dick.

Chlor zersetzt die Binitrophenylsäure selbst nicht in der Wärme (?). Brom zersetzt sie leicht unter Bildung von Binitrobromphenylsäure (s. d. weiter unten); kochende Salpetersäure verwandelt die Binitrosäure in Trinitrophenylsäure.

Chlorphosphor zersetzt die Säure in der Wärme unter Entwickelung von Salzsäure und Bildung von Phosphoroxychlorid $P\left\{\begin{matrix}O_2\\ Cl_3\end{matrix}\right\}$; beim Erkalten scheidet sich das überschüssig zugesetzte Phosphorperchlorid krystallisirt ab; es bleibt ein gelbes Oel, welches, mit kaltem Alkohol abgewaschen, in einigen Tagen krystallisirt, das Binitrophenylchlorür (Chlorwasserstoff-Binitrophenid). Die Zusammensetzung dieses von Laurent und Gerhardt[1]) entdeckten Körpers ist nicht bekannt; sie ist wahrscheinlich $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\ 2\,NO_4\end{matrix}\right\}Cl$. Dieses Binitrochlorphenyl ist unlöslich in Wasser, es löst sich in kochendem Alkohol, beim Erkalten wird die Lösung milchig und es setzt sich ein Oel ab, welches nach einigen Stunden krystallisirt.

Chlorbenzoyl zersetzt die Binitrophenylsäure, wenn die damit befeuchteten Krystalle der Säure gelinde erhitzt werden, indem sich

---

[1]) Compt. rend. des traveaux de chim. par Laurent et Gerhardt. 1849, S. 429. — Annal. d. Chem. u. Pharm. LXXV, S. 79.

Salzsäure und benzoësaures Binitrophenyloxyd (Binitrobenzophenid von Laurent und Gerhardt) bildet (s. Suppl. S. 503).

$$\underbrace{C_{14}H_5\begin{Bmatrix}Cl\\O_2\end{Bmatrix}}_{\text{Chlorbenzoyl}} + \underbrace{HO.C_{12}\begin{Bmatrix}H_3\\2NO_4\end{Bmatrix}O}_{\text{Binitrophenylsäure}} = HCl + \underbrace{C_{12}\begin{Bmatrix}H_3\\2NO_4\end{Bmatrix}O.C_{14}H_5O_3}_{\text{benzoësaures Binitrophenyloxyd.}}$$

Mit Zink und verdünnter Schwefelsäure in Berührung löst die Binitrosäure sich allmälig auf, es entsteht eine rothe Flüssigkeit, welche auf Zusatz von Ammoniak grün wird, ohne dass sich ein Niederschlag abscheidet.

Mit Barytwasser und Eisenvitriollösung behandelt, bildet sich aus der Binitrophenylsäure ein rothes, nicht weiter untersuchtes Salz.

Die Salze der Binitrophenylsäure sind zum grossen Theil ausgezeichnet in ihren Eigenschaften; sie sind meist gelb oder orangeroth, fast alle sind löslich in Wasser und meist leicht krystallisirbar; ihre Lösungen färben Zeuge gelb. Für sich bis nahe zum Schmelzpunkte des Bleies erhitzt, detoniren die meisten dieser Salze schwach; in verschlossenen Gefässen erhitzt, verpuffen sie unter Lichtentwickelung. Stärkere Säuren: Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure scheiden aus den Lösungen der Salze die Binitrophenylsäure ab. Dieselbe verbindet sich mit den freien Basen und zersetzt auch die kohlensauren Salze. Auf diese Weise werden ihre Salze dargestellt; das Bleisalz kann nur durch Fällung erhalten werden.

Binitrophenylsaures Aethyloxyd: $C_4H_5O\ .\ C_{12}\begin{Bmatrix}H_3\\2NO_4\end{Bmatrix}O.$
Diese Verbindung ist von Cahours entdeckt, und von ihm durch Zersetzung des phenylsauren Aethyloxyds (Phenetol) mit Salpetersäure orhalten, daher als Binitrophenetol bezeichnet. Aus Binitrophenylsäure ist dieser Aether noch nicht dargestellt. Man erhält ihn, wenn Phenetol (das phenylsaure Aethyloxyd) einige Minuten mit Salpetersäure gekocht wird, bis die im Anfang braune Flüssigkeit eine hellgelbe Farbe angenommen hat: auf Zusatz von Wasses scheidet sich nun ein Oel ab, welches bald krystallinisch erstarrt. Durch Abwaschen mit Wasser und mit verdünntem Kali, zuletzt durch Umkrystallisiren aus Alkohol wird der binitrophenylsaure Aether rein erhalten. Es ist eine krystallinische Substanz, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Werden einige Decigramme derselben langsam erhitzt, so lassen sie sich unverändert überdestilliren; bei raschem Erhitzen dagegen zerlegt der Körper sich unter Feuererscheinung und Abscheidung von Kohle. —

Wird in eine alkoholische Lösung von binitrophenylsaurem Aethyloxyd gleichzeitig Ammoniakgas und Schwefelwasserstoffgas geleitet, so findet Zersetzung statt, es scheidet sich Schwefel ab, und in dem Alkohol ist ein basischer Körper gelöst, das

Nitrophenetidin,

von Cahours in der angegebenen Weise dargestellt; diese Base ist $C_{16}H_{10}N_2O_6$, und ihre Bildung aus dem Binitrophenetol, dessen empirische Zusammensetzung durch $C_{16}H_8N_2O_{10}$ ausgedrückt wird, erklärt sich leicht. Diese Base ist wohl die Nitroverbindung einer unbekannten Base: $C_{16}\begin{Bmatrix}H_9\\NH_2\end{Bmatrix}O_2$, welche Cahours Phenetidin nennt,

die erhaltene Nitrobase wäre dann Nitrophenetidin: $C_{16}\left\{\begin{matrix}H_8\\NO_4\\NH_2\end{matrix}\right\}O_2$; ihre rationelle Zusammensetzung zu ermitteln, fehlen weitere Untersuchungen. Diese Nitrobase bildet mit Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure krystallisirbare Salze. Mit Chlorbenzoyl erwärmt, findet Zersetzung statt, wobei ein krystallinischer, in Alkohol fast unlöslicher Körper entsteht, der aber nicht weiter untersucht ist.

Binitrophenylsaures Ammoniumoxyd. Dieses Salz scheidet sich aus wässerigen Lösungen in feinen gelben und seideglänzenden Nadeln ab, welche leicht sehr lang erhalten werden können; Laurent bekam bei Darstellung grösserer Mengen desselben Krystalle von $1^1/_2$ Zoll Länge, welche an der Oberfläche mit einem Gewebe kürzerer horizontaler Nadeln wie mit einem Dache bedeckt waren. Das Salz ist schwer in Wasser und noch weniger in Alkohol löslich.

Binitrophenylsaurer Baryt: $BaO \,.\, C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\2\,NO_4\end{matrix}\right\}O + 5\,HO$. Das Barytsalz ist besonders schön, es krystallisirt in grossen geschobenen Säulen mit sechsseitiger Basis und mit Winkeln von 89° und 135° 30′, von orangerother Farbe wie doppelt-chromsaures Kali; zuweilen krystallisirt es in gelben Nadeln, welche aber die gleiche Zusammensetzung wie die rothen Säulen haben; und die gelben Nadeln verwandeln sich oft auf dem Filter, zum Theil wenigstens, in rothe prismatische Krystalle. Das Salz verliert an trockener Luft bei gewöhnlicher Temperatur schon 3 Aeq. Krystallwasser, bei 100° die letzten 2 Aequivalent.

Binitrophenylsaures Bleioxyd. Das neutrale Salz ist noch nicht dargestellt, es wurden bis jetzt nur basische Verbindungen erhalten.

1) Halb-binitrophenylsaures Bleioxyd: $2\,PbO \,.\, C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\2\,NO_4\end{matrix}\right\}O + 4\,HO$. Wird eine siedende Lösung des Ammoniaksalzes zu einer verdünnten kochenden Lösung von essigsaurem Bleioxyd gesetzt, so schlägt sich dieses Salz als ein gelbes Pulver nieder. Es verliert sein Krystallwasser schon im Vacuum über Schwefelsäure, leichter bei 100°. In der Wärme verpufft das Salz.

2) Zweidrittel-binitrophenylsaures Bleioxyd: $3\,PbO + 2\,(C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\2\,NO_4\end{matrix}\right\}O)$, wird in mikroskopischen, schön gelben Krystallen erhalten, wenn man eine weingeistige heisse und mässig concentrirte Lösung von Bleizucker durch eine siedende weingeistige Lösung der freien Säure fällt. Das Salz verändert sein Gewicht selbst bei 150° nicht.

Binitrophenylsaures Kali: $KO \,.\, C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\2\,NO_4\end{matrix}\right\}O + HO$. Das Kalisalz krystallisirt in gelben, glänzenden, sechsseitigen Nadeln; beim gelinden Erwärmen werden die Krystalle roth, beim Erkalten aber wieder gelb; über 100° erhitzt, verknistern die Nadeln, sie verlieren dann Krystallwasser und werden undurchsichtig. In stärkerer Hitze schmilzt das Salz und bei gesteigerter Temperatur detonirt es. Es ist wenig in kaltem Wasser löslich, leichter in heissem Weingeist.

Binitrophenylsaurer Kalk. Wird eine heisse concentrirte Lösung des Ammoniaksalzes zu einer concentrirten Chlorcalciumlösung

gesetzt, so scheidet sich in wenigen Secunden das Kalksalz in krystallinischen Körnern ab.

Binitrophenylsaures Kobaltoxydul. Man löst kohlensaures Kobaltoxydul in der Wärme in wässeriger Binitrophenylsäure und dampft die Auflösung ab, das Salz krystallisirt in rechtwinkligen Prismen von gelbbrauner Farbe; sie lösen sich mit brauner Farbe in Wasser; Ammoniak fällt aus dieser Lösung einen gelben Körper, der beim Erhitzen zuerst schmilzt und dann verpufft.

Binitrophenylsaures Kupferoxyd. Das Kupfersalz bildet gelbe seideglänzende Nadeln; es ist mit gelber Farbe in Wasser löslich; aus dieser Lösung scheiden sich auf Zusatz von Ammoniak gelbe Nadeln ab, welche in einem Ueberschuss von Ammoniak nicht merkbar löslich sind, auf Zusatz von viel Wasser sich aber lösen.

Binitrophenylsaures Methyloxyd: $C_2H_3O \cdot C_{12}\left\{\begin{matrix} H_3 \\ 2\,NO_4 \end{matrix}\right\}O$. Das Binitranisol von Cahours (s. Supplementbd. S. 293) ist seinem Verhalten nach diese Verbindung.

Binitrophenylsaures Natron ist ein ziemlich leicht lösliches, in gelben seideglänzenden Nadeln krystallisirendes Salz.

Binitrophenylsaures Silberoxyd. Eine concentrirte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd giebt auf Zusatz von binitrophenylsaurem Ammoniak einen reichlichen Niederschlag von röthlichgelber Farbe; in mässig verdünnten Lösungen von salpetersaurem Silber entsteht ein krystallinischer Niederschlag erst nach längerer Zeit. Das binitrophenylsaure Silberoxyd ist in siedendem Wasser, sowie in heissem Alkohol löslich.

Binitrophenylsaurer Strontian. Dieses Salz kann aus einer concentrirten Lösung von Chlorstrontium in ähnlicher Weise wie das Kalksalz erhalten werden; es scheidet sich aus der siedenden Flüssigkeit in gelben seideglänzenden Nadeln ab.

Binitrophenylsaure Thonerde scheidet sich nur aus einer concentrirten Alaunlösung auf Zusatz des Ammoniaksalzes als ein strahlig krystallinisches Salz ab.

Das binitrophenylsaure Ammoniak fällt nicht die Salze von Cadmiumoxyd, Kobaltoxydul, Kupferoxyd, Nickeloxyd, Magnesia, Manganoxydul und Quecksilberoxyd.

Trinitrophenylsäure.

Trinitrophenyloxydhyrat; Trinitrocarbolsäure; Trinitrophanolsäure; Nitrophenissäure (Laurent); Pikrinsäure; (Dumas); Pikrinsalpetersäure von Berzelius; Nitrospirolsäure von Löwig; Chrysolepinsäure von Schunck; Pikranissäure von Cahours; Kohlenstickstoffsäure oder Carbazotsäure, Bittersäure. Früher künstliches Indigbitter, Chevreul's oder Welter's Bitter.

Formel: $HO \cdot C_{12}\left\{\begin{matrix} H_2 \\ 3\,NO_4 \end{matrix}\right\}O$. — Diese Säure ist ein sehr häufiges Product der Einwirkung von Salpetersäure auf organische Körper, sie ward 1788 von Hausmann entdeckt, später von Liebig, von Dumas und hauptsächlich von Laurent genauer untersucht. Marchand ermittelte besonders die Zusammensetzung der pikrinsauren Salze.

Die richtige Zusammensetzung der Säure ward zuerst von Du-

mas gefunden, er gab die empirische Formel des Säurehydrats zu $HO . C_{12} H_2 N_3 O_{13}$ und zeigte, dass der Körper die Eigenschaften einer Säure habe, welche er Pikrinsäure (von πικρός bitter) nannte, während sie vorher nach den untersuchenden Chemikern oder nach dem Material, aus welchem sie dargestellt war, Chevreul's oder Welter's oder Indigbitter genannt war. Berzelius nahm an, dass in dieser Säure Salpetersäure enthalten sey, gepaart mit einem organischen Körper, $C_{12} H_2 N_2 O_8$; dieser Paarling soll selbst wieder $C_{14} H_2 NO_3 + NO_5$, oder $C_{12} H_2 O_2 + 2 NO_3$ enthalten, und die Nitrosäure sollte daher $HO . NO_5 + (C_{12} H_2 O_2 + 2 NO_3)$ seyn, Berzelius nannte sie daher Pikrinsalpetersäure. Marchand nahm in der Säure die Binitroverbindung eines Kohlenwasserstoffs ($C_{12} H_4$) an, welche $\left(= C_{12} \begin{cases} H_2 \\ 2 NO_4 \end{cases}\right)$ mit NO_5 gepaart sei, daher die Pikrinsäure $= HO . \left(C_{12} \begin{cases} H_2 \\ 2 NO_4 \end{cases}\right) {}^\frown NO_5$. Laurent zeigte zuerst den Zusammenhang zwischen der Phenylsäure ($HO . C_{12} H_5 O$) und der Pikrinsäure, und dass diese letztere die Trinitrophenylsäure $= HO . C_{12} \begin{Bmatrix} H_2 \\ 3 NO_4 \end{Bmatrix} O$ sey, eine Vorstellung, welche jetzt allgemein als richtig angenommen wird.

Dass die von Schunck aus Aloe mit Salpetersäure erhaltene Chrysolepinsäure nicht nur isomer, wie er früher meinte, sondern wirklich identisch mit der Pikrinsäure ist, ergaben spätere Untersuchungen von Schunck[1]) selbst, sowie von Marchand[2]), von Mulder und von Robiquet.

Ebenso hält Cahours die aus Trinitranisol durch Einwirkung von kaustischem Kali erhaltene Pikranissäure nur für isomer mit der Pikrinsäure; nachdem jetzt das Anisol als eine Phenylverbindung betrachtet werden muss (s. phenylsaures Methyloxyd), kann an der Identität der beiden genannten Säuren nicht mehr gezweifelt werden.

Die Trinitrophenylsäure bildet sich bei fortgesetzter Einwirkung von Salpetersäure auf das Phenyloxydhydrat selbst, oder auf verschiedenen seiner Derivate; so wird sie aus Tribromphenylsäure, aus den Chlorphenylsäuren und namentlich aus Binitrophenylsäure erhalten. Sie entsteht weiter bei Einwirkung heisser Salpetersäure auf Indigo, Aloe, Seide, auf Benzoëharz (Kopp), auf Perubalsamharz, auf Palmholz (Dumoulin), auf das Harz von *Xanthorhoea hastilis*; sie wird ferner erhalten aus Weidenrindenextract, aus Salicin oder Saligenin, aus salicyliger Säure wie aus Salicylsäure und Nitrosalicylsäure, aus Phlorizin und Phloretin, aus Coumarin (Delalande) und aus Anilin (Hofmann), immer durch Behandeln mit Salpetersäure; Cahours erhielt die Pikranissäure endlich durch Zerlegung des Trinitranisols (d. i. trinitrophenylsaures Methyloxyd) mit Kalilauge.

Die Pikrinsäure ist in den meisten Fällen, wenn nicht immer, wohl ein secundäres Product der Einwirkung der Salpetersäure, indem zuerst andere Nitrosäuren entstehen, wie die Nitrosalicylsäure, oder die Binitrophenylsäure, welche erst durch weitere Einwirkung der Salpetersäure in Trinitrophenylsäure übergehen. Häufig sind freilich

---

[1]) Annal. d. Pharm. und Chem. Bd. LXV, S. 34. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLIV, S. 91.

die primären Verbindungen, welche der Pikrinsäure vorhergehen, nicht für sich dargestellt.

Zur Darstellung von Trinitrophenylsäure wird am zweckmässigsten wohl Phenyloxydhydrat verwendet; mischt man reine Phenylsäure nach und nach zu Salpetersäure (dem Zwei- bis Dreifachen ihres Gewichts), und erhitzt dann, so lange sich noch Dämpfe von salpetriger Säure entwickeln, so bildet sich reine Trinitrophenylsäure. Für Darstellung grösserer Mengen von Pikrinsäure wendet man vortheilhafter Steinkohlentheeröl an, und zwar denjenigen Theil des Oels, welcher zwischen 170° und 200° überdestillirt, und welcher besonders Phenyloxydhydrat und Anilin enthält. Zur Umwandlung des Oels werden in einer Porcellanschale, welche hinreichend geräumig ist, damit die Masse nicht übersteigen kann, 3 bis 4 Thle. Salpetersäure von 1,33 specif. Gewicht (36° Baumé) auf etwa 60° erwärmt. Man entfernt dann die Schale vom Feuer und setzt nach und nach das schwere Steinkohlentheeröl (4 bis 5 Thle.) langsam hinzu; bei jedem Zusatz findet eine starke Einwirkung statt, und die Masse schäumt unter Entwickelung von salpetriger Säure und von Kohlensäure stark auf; erst nachdem die Einwirkung jedesmal nachgelassen hat, setzt man neue Mengen von Oel hinzu; das Uebersteigen der Masse wird nöthigenfalls durch Zusatz von kalter Salpetersäure verhindert.

Nachdem alles Oel der Salpetersäure beigemengt ist, versetzt man die Masse noch mit 3 Thln. Salpetersäure, und erhitzt dann nach und nach bis zum Sieden, um alles Oel zu zersetzen, und möglichst vollständig in die Trinitrosäure zu verwandeln. Die erhaltene Lösung wird langsam, zuletzt im Wasserbade abgedampft, so weit, bis sie Syrupsconsistenz zeigt; bei weiterem Eindampfen selbst auf dem Wasserbade entzündet sich die Masse leicht und verbrennt. Die Flüssigkeit erstarrt beim Stehen zu einer weichen harzartigen Masse, einem freie Salpetersäure enthaltende Gemenge von Pikrinsäure mit einer harzigen Substanz; die Masse wird mit kaltem Wasser abgewaschen, dann in kochendem Wasser gelöst, und in dieser Lösung mit sehr verdünnter Schwefelsäure (1 Thl. Säure auf 1000 Thle. Wasser) versetzt, wodurch ein Harz abgeschieden wird; aus der filtrirten und erkalteten Flüssigkeit krystallisirt die Pikrinsäure; durch zwei- oder dreimalige Krystallisation aus Wasser wird sie fast vollständig rein erhalten. Um die Säure ganz rein zu erhalten, ist es freilich nöthig, sie mit Ammoniak zu neutralisiren, und das Ammoniaksalz einige Mal zu krystallisiren; aus der Lösung des reinen Salzes in kochendem Wasser scheidet sich dann durch Zusatz von Salzsäure die reine Pikrinsäure ab.

Um aus Indigo, welcher etwa den vierten Theil seines Gewichts an Trinitrophenylsäure liefern kann, diese Säure darzustellen, wird 1 Thl. gröblich gestossener Indigo nach und nach in 8 bis 10 Thle. ziemlich starker Salpetersäure, von 1,13 specif. Gewicht, welche schwach erwärmt ist, eingetragen, so zwar, dass nicht eher frischer Indigo zugesetzt wird, ehe der früher eingebrachte gelöst ist. Hierbei findet ein starkes Aufschäumen und eine reichliche Entwickelung von salpetriger Säure statt. Wenn die Einwirkung nachgelassen hat, wird die so erhaltene rothbraune Flüssigkeit langsam zum Sieden erhitzt, worauf noch 2 bis 3 Thle. Salpetersäure zugesetzt werden und mit dem Erhitzen fortgefahren wird, so lange sich noch salpetrige Säure entwickelt. Eine leere dicht über den Kolben gehaltene Porcellanschale, in welcher

sich die Dämpfe ansammeln, lässt die Farbe der salpetrigen Säure am leichtesten erkennen. Bei dem Kochen verliert sich die rothbraune Farbe der Lösung, und wenn sich keine salpetrige Säure mehr entwickelt, so erscheint die Flüssigkeit gelb, nicht mehr rothbraun, sie ist dicklich, und beim Erkalten scheidet sich unreine Pikrinsäure krystallinisch ab, welche weiter zu reinigen ist. Aber auch aus der Mutterlauge kann noch mehr von der Säure erhalten werden, deshalb wird sie mit Wasser versetzt, wobei sich ein brauner harzartiger Niederschlag absetzt, welcher nach dem Abwaschen mit kaltem Wasser, in kochendem Wasser gelöst wird. Eine weitere Krystallisation liefert die unreine Säure.

Es kommt zuweilen vor, dass sich aus der salpetersauren Lösung des Indigos nach dem Eindampfen und Erkalten nichts ausscheidet; in diesem Fall wird die Lauge zuerst im Wasserbade zur Syrupsconsistenz eingedampft, und alsdann mit Wasser gemischt; die jetzt niederfallende harzartige Masse wird mit Wasser ausgekocht und filtrirt; beim Erkalten krystallisirt unreine Pikrinsäure.

Um die Pikrinsäure zu reinigen, wird die krystallisirte rohe Säure in kochendem Wasser gelöst, die Lösung mit kohlensaurem Kali oder mit Ammoniak neutralisirt, und das nach dem Erkalten krystallisirte Salz durch Umkrystallisiren gereinigt. Aus der kochenden wässerigen oder weingeistigen Lösung des reinen Salzes im Wasser, wird durch Zusatz von Salzsäure, Salpetersäure oder Schwefelsäure die reine Pikrinsäure gefällt.

Bei Anwendung von Aloe wird 1 Thl. derselben (*A. hepatica* oder *succotrina*) mit 8 Thln. starker Salpetersäure gelinde in einem Kolben erwärmt; es tritt hierbei bald eine so heftige Einwirkung und Gasentwickelung ein, dass man das Gefäss vom Feuer entfernen muss. Nach Aufhören der Reaction wird die Flüssigkeit verdampft, oder in einer Retorte abdestillirt, hierbei geht mit den Säuredämpfen Stickoxydgas fort, und zuweilen bildet sich (nach Boutin) eine flüchtige, flüssige sehr giftige Substanz, Cyanyl genannt, während sich aus der Flüssigkeit gelbe Flocken von Polychromsäure abscheiden. Nachdem die Flüssigkeit verdampft ist, wird der Rückstand nochmals mit 3 bis 4 Thln. Salpetersäure versetzt, und damit einige Tage bis nahe zum Sieden erhitzt. Wenn so nun die meiste Salpetersäure verflüchtigt ist, wird der Rückstand mit vielem Wasser versetzt, die von dem Niederschlag (unreiner Chrysaminsäure) abfiltrirte Lösung enthält Pikrinsäure und Oxalsäure, sie wird mit Kalkmilch versetzt, und aus dem Filtrat die Pikrinsäure durch Zusatz von Salzsäure gefällt. Durch Neutralisation mit Kali oder Ammoniak wird wieder zuerst ein reines Salz dargestellt, durch dessen Zersetzung die reine Pikrinsäure (Chrysolepinsäure) erhalten wird.

Auch aus Seide kann durch kochende Salpetersäure Pikrinsäure erhalten werden, doch noch weniger vortheilhaft als aus Indigo oder Aloe.

Das Harz der *Xanthorhoea hastilis*, welches in England unter dem Namen Gelbgummi (*Yellow gum*) oder Acaroidharz von Botanybay zu ziemlich niedrigem Preis verkauft wird, liefert, nach Stenhouse, eine verhältnissmässig grosse Ausbeute an Pikrinsäure; Stenhouse erhielt von 100 Thln. Harz 50 Thle. krystallisirte Säure. Das Harz wird mit mässig starker Salpetersäure zusammengebracht, wobei es sich unter heftiger Reaction bald löst; die Lösung wird sodann gekocht, dadurch

verliert sie ihre rothe Farbe und wird gelb; die Flüssigkeit im Wasserbade eingedampft, giebt nach dem Erkalten unreine Pikrinsäure, welche noch Oxalsäure und Nitrobenzoësäure beigemengt enthält; die Säure wird mit Kali gesättigt und das Salz einige Mal umkrystallisirt; aus der Lösung des reinen Salzes wird dann die Pikrinsäure durch Salzsäure gefällt.

Die Trinitrophenylsäure krystallisirt bald in Schuppen oder Blättchen, bald in Prismen, zuweilen werden gleichseitige dreieckige Prismen erhalten, deren Grundform ein rhombisches Octaëder ist, zuweilen bilden sich sechsseitige vierflächig zugespitzte Prismen; Cahours erhielt kleine harte Säulen; aus der wässerigen Lösung scheidet sich die Säure in langen rechtwinkligen Blättchen ab; aus der weingeistigen oder ätherischen Lösung in grossen Platten, beim langsamen Verdampfen oft in zolllangen Krystallen (Laurent). Die Säurekrystalle sind hellgelb citronengelb bis goldgelb und glänzend. Die Säure schmeckt bitter (daher ihr Name) und etwas herbe, und röthet Lackmus stark. Sie ist schwerlöslich in kaltem Wasser: 1 Thl. löst sich bei 5° in 160 Thln. Wasser; bei 15° in 86 Thln.; bei 20° in 81 Thln.; bei 22°,5 in 77 Thln.; bei 26° in 73 Thln.; und bei 77° in 26 Thln. Wasser (Marchand). Die kalte, wässerige Lösung ist lebhafter gelb, als die trockene Säure. Wird die kalt gesättigte wässerige Lösung mit einem gleichen Volum Schwefelsäure versetzt, so scheidet sich der grösste Theil der gelösten Säure ab.

Alkohol oder Aether lösen die Pikrinsäure leicht; warme Schwefelsäure löst sie ohne sie zu zersetzen; Wasser fällt sie aus dieser Lösung unverändert. Ebenso löst sie sich ohne Veränderung in Salzsäure, in Salpetersäure und selbst in heissem Königswasser; nur bei anhaltendem Kochen mit Salpetersäure scheint sie zersetzt zu werden, wenigstens gab Indigo, welcher 80 Stunden mit Salpetersäure gekocht wurde, nur 1,5 Proc. Pikrinsäure, statt dass er sonst etwa 25 Proc. liefert (Blumenau).

Die Trinitrophenylsäure löst sich in heissem Kreosot, und scheidet sich beim Erkalten nicht wieder ab (Reichenbach). Die Lösung der Säure fällt den thierischen Leim.

Wird die Pikrinsäure langsam erhitzt, so schmilzt sie zu einem braungelben Oel, welches beim Erkalten krystallinisch erstarrt; bei vorsichtigem Erhitzen in einer Retorte lässt sie sich destilliren; in einem Luftstrom langsam erhitzt, verdampft sie in Form eines dicken gelben, stechend riechenden Rauchs, welcher sich an kältere Körper als ein krystallinisches Sublimat in kleinen gelblichweissen Nadeln oder Schuppen verdichtet. Beim raschen und starken Erhitzen wird die Säure zersetzt.

Die Pikrinsäure färbt thierische Stoffe, wie Seide und Wolle, gelb, und wirkt fäulnisswidrig (Robin); auf lebende Wesen wirkt sie giftig, in Gaben von 1 bis 10 Gran tödtet sie schnell Hunde und Kaninchen in kurzer Zeit unter Betäubung und Convulsionen (Rapp). Der Vorschlag, sie statt Hopfen zum Bier zu setzen (1 Gramm auf 400 Liter, Dumoulin), erscheint deshalb ungeeignet und unzulässig. Gegen intermittirende Fieber soll sie sich wirksam gezeigt haben.

Man hat in neuerer Zeit die Pikrinsäure zum Färben von Seide oder Thierwolle angewendet; Baumwolle oder Leinenfaser nehmen die Farbe nicht an. Dieses Verhalten kann zur Unterscheidung von thieri-

scher und vegetabilischer Faser bei Geweben dienen. Taucht man ein Stückchen von ungefärbtem Gespinnst oder Gewebe 6 bis 10 Minuten in eine kalte oder nur 2 bis 3 Minuten in eine auf 40⁰ erwärmte verdünnte Lösung von Pikrinsäure, und wäscht es hernach gut mit Wasser aus, so zeigt sich die Thierfaser, Seide, Schafwolle u. s. w., gelb gefärbt, während Pflanzenfaser ungefärbt blieb. Bei gemischten Geweben lassen sich selbst die einzelnen Fäden der Wolle oder Seide von Baumwolle oder anderer Pflanzenfaser scharf unterscheiden, und sogar wo der einzelne Faden wieder gemischt ist, kann dies unter der Loupe noch erkannt werden.

Da die gewöhnlichen Beizen, Salze von Thonerde, Zinn, Blei oder Eisen, die gelbe Farbe der Pikrinsäure nicht wesentlich ändern, so lässt sich die Probe auch noch bei vielen gefärbten Stoffen anwenden, indem diese, wenn sie aus Pflanzenfaser bestehen, nach der Behandlung mit Pikrinsäure keine merkliche Veränderung in der Farbe zeigen; bei Thierstoffen lässt sich aber dann die Nüancirung der Farbe durch Einmischung von Gelb gut erkennen; namentlich Orange, Roth, Fahlfarb, Rostgelb, Violett, Blau und manche braune Farben hindern die Reaction der Pikrinsäure nicht (Pohl)[1]).

Zum Färben der Thierfaser kann die unreine Pikrinsäurelösung angewendet werden, wie sie durch Oxydation von Steinkohlentheeröl erhalten wird; zweckmässiger ist es aber, wegen der beigemengten fremden Stoffe die Pikrinsäurekrystalle zuerst darzustellen, und diese dann zu lösen. Die Lösung wird mit Wasser bis zur passenden Farbennüance verdünnt; in die auf 30⁰ bis 40⁰ erwärmte Flüssigkeit wird die Wolle oder Seide getaucht, und nach dem Herausnehmen sogleich getrocknet, ohne sie vorher zu waschen; wird die ungebeizte gefärbte Faser gewaschen, so verliert sie einen grossen Theil des Farbstoffs. Dauerhafter wird die Farbe, wenn die Thierfaser zuerst mit einer Mischung von Alaun und Weinstein gebeizt wird; die vorher gebeizten und dann gefärbten Stoffe können ohne Schaden mit Wasser gewaschen werden. Die Farbe hält sich ziemlich gut an der Luft und am Sonnenlicht, sie widersteht aber nicht der Einwirkung von schwachen Säuren oder Basen, und nicht der des Chlorkalks. Die Farbe auf Wolle oder Seide kann in verschiedenen Nüancen von schwachem Strohgelb bis zum Schwefelgelb und Citronengelb erhalten werden, und zwar mit geringen Kosten, da auf 1 Kilogramm Seide nur 1 bis 8 Gramm Pikrinsäure erforderlich sind (Girardin[2]).

Eine Lösung von pikrinsaurem Salz mit einer Lösung von neutralem Indigo versetzt, giebt eine schöne grüne Farbe, welche namentlich zum Färben von Blättern bei künstlichen Blumen verwendet wird.

Verwandlungen der Trinitrophenylsäure. Die Zersetzungen, welche die Säure durch verschiedene Agentien erleidet, sind im Ganzen wenig studirt. Oxydirende Substanzen zeigen eine verhältnissmässig schwache Einwirkung, viel leichter wird die Säure durch reducirende Stoffe verändert.

1) Durch höhere Temperatur. Für sich langsam erhitzt,

---

[1]) Sitzungsbericht der Acad. der Wissenschaft in Wien, Math. Naturw. Classe IX, S. 387. — Pharmac. Centralbl. 1853, S. 381.

[2]) Journ. de pharm. et de chim. XXI, p. 30. — Journ. für prakt. Chem. LV, S. 334.

lässt sich die Pikrinsäure unzersetzt sublimiren; rasch erhitzt, geräth sie, nachdem sie geschmolzen ist, in heftiges Kochen und zerlegt sich dann plötzlich unter Schwärzung und mit heftiger Explosion, wobei sich Stickgas, Stickoxyd, salpetrige Säure und Blausäure entwickeln, während sich zugleich die Röhre mit Russ füllt. An der Luft erhitzt, lässt sich die Säure entzünden, und brennt mit gelber, stark russender Flamme.

2) Durch Salpetersäure. Kochende Salpetersäure zersetzt die reine Säure kaum, und jedenfalls nur nach lange Zeit fortgesetztem Kochen.

3) Durch Salpeter-Salzsäure. Bei längerem Kochen damit wird die Trinitrophenylsäure, wenn auch langsam, doch vollständig zerstört, es bildet sich vorzugsweise Chlorpikrin ($C_2 Cl_3 N O_4$) und etwas Chloranil ($C_{12} Cl_4 O_4$) (Stenhouse).

4) Durch Chlor. Chlorgas zersetzt selbst geschmolzene Pikrinsäure in der Wärme sehr langsam, oder kaum. Wird durch eine heisse wässerige Lösung von Pikrinsäure Chlorgas geleitet, so bildet sich wieder Chlorpikrin und Chloranil (Stenhouse).

5) Durch chlorsaures Kali und Salzsäure. Wird zu einer erhitzten Lösung von Trinitrophenylsäure in starker Salzsäure chlorsaures Kali gesetzt, so wird diese Säure allmälig zu Chloranil oxydirt (Hofmann).

$$\underbrace{HO\,.\,C_{12}\left\{\begin{matrix}H_2\\ 3\,NO_4\end{matrix}\right\}O}_{\text{Trinitrophenylsäure}} + Cl_4 = 3\,NO_3 + HO + \underbrace{C_{12}\,Cl_4\,O_4}_{\text{Chloranil.}}$$

6) Durch Chlorkalk. Wird gelöste Pikrinsäure mit Chlorkalk destillirt, so bildet sich kohlensaurer Kalk, und es geht mit dem Wasser Chlorpikrin als ein schweres Oel über, während Chloranil hauptsächlich in der Retorte bleibt (Stenhouse).

7) Durch Manganhyperoxyd und Schwefelsäure. Wird die Pikrinsäure mit einem Gemenge von Braunstein und Schwefelsäure erwärmt, so entwickelt sich salpetrige Säure; die weiteren Producte sind nicht untersucht.

8) durch Brom oder unterbromigsauren Kalk. Nach Marchand's Angabe soll Brom nicht zersetzend auf Trinitrophenylsäure einwirken; Stenhouse[1]) hat gefunden, dass beim längeren Digeriren von Pikrinsäure mit Brom und Wasser sich ähnlich, wie durch Einwirkung von Chlor, hauptsächlich zwei Zersetzungsproducte bilden, das Brompikrin und das Bromanil, während sich erst gegen Ende der Operation und nur in geringer Menge Gase entwickeln, vorzugsweise Stickstoff und Stickoxyd. Die Zerlegung der Pikrinsäure ist diese:

$$2\underbrace{\left(HO\,.\,C_{12}\left\{\begin{matrix}H_2\\ 3\,NO_4\end{matrix}\right\}O\right)}_{\text{Pikrinsäure}} + 28\,Br = 6\underbrace{(C_2\,Br_3\,N\,O_4)}_{\text{Brompikrin}} +$$

$$\underbrace{C_{12}\,Br_4\,O_4}_{\text{Bromanil.}} + 6\,H\,Br.$$

Das Brompikrin, von Stenhouse entdeckt, ist: $C_2\,Br_3\,N\,O_4$, es

[1]) Philosoph. Magaz., Vol. VIII, Nr. 39, S. 36; Journal für praktische Chem., LXII, S. 464.

wird durch Destillation der mit wässerigem Brom behandelten Trinitrophenylsäure erhalten, wobei es mit Brom und Wasser als gelbe Flüssigkeit übergeht; durch Abwaschen mit kohlensaurem Natron, Schütteln mit Quecksilber, und Behandeln mit Chlorcalcium wird es gereinigt. Das Product enthält jetzt noch eine geringe Menge eines fremden Körpers, vielleicht Bromkohlenstoff, beigemengt, der sich nicht leicht entfernen lässt.

Wird die Trinitrophenylsäure statt mit Brom durch Digestion mit unterbromigsauren Kalk zersetzt, so wird aus dem Destillat durch die angegebene Behandlung das Brompikrin sehr rein erhalten.

Das reine Brompikrin ist eine farblose Flüssigkeit, deren Dämpfe die Augen stark angreifen; es riecht dem Chlorpikrin ähnlich, und ist schwerer als Wasser. Es ist wenig in Wasser, aber leicht in Alkohol oder Aether löslich; bei der Destillation, selbst in einem Strom von Kohlensäure wird es zersetzt; rasch und stark erhitzt, explodirt es mit Heftigkeit. Wird die alkoholische Lösung von Brompikrin mit Silberlösung versetzt, so bildet sich erst nach längerem Stehen ein Niederschlag.

Der Rückstand von der Behandlung der Pikrinsäure mit Brom enthält, nachdem das Brompikrin abdestillirt ist, Bromanil $C_{12} Br_4 O_4$, dem Pikrinsäure und etwas rothes Harz beigemengt ist. Kaltes Wasser entfernt die Säure, kalter Alkohol nimmt das Harz auf, und durch Umkrystallisirem aus heissem Alkohol wird das Bromanil dann rein erhalten. Es bildet dem Jodblei ähnliche goldgelbe Blättchen, ist fast unlöslich in Wasser, löst sich auch wenig in kaltem, aber leicht in heissem Alkohol und in Aether. Beim Erhitzen schmilzt es, und sublimirt in schwefelgelben Krystallen. Durch Behandeln einer heissen alkoholischen Lösung von Bromanil mit schwefliger Säure bildet sich Bromhydranil, $C_{12} Br_4 H_2 O_4$; dieses krystallisirt beim Eindampfen der Lösung in farblosen perlmutterglänzenden Blättchen, die in Wasser unlöslich sind, sich aber leicht in Alkohol und Aether lösen, und ohne Zersetzung sich schmelzen und sublimiren lassen. Eine wässerige Auflösung von Bromanil färbt sich allmählig purpurroth; wird es mit Kalilauge erhitzt, so bildet sich Bromanilsäure, $C_{12} Br_2 H_2 O_8$, welche sich aus der alkalischen Lösung auf Zusatz von Säure in glänzenden rothen Blättern ausscheidet, deren Lösung in Wasser oder Alkohol purpurroth, in Aether gelb gefärbt ist. Das Kalisalz der Bromanilsäure krystallisirt in dunkelbraunrothen Nadeln.

Wird Bromanilin in heisser alkoholischer Lösung mit Ammoniak behandelt, so bildet sich Bromanilamid, $C_{12} Br_2 O_4 N_2 H_4$, als ein braunrothes krystallinisches Pulver, welches in Wasser, Alkohol oder Aether fast unlöslich ist, und beim Erhitzen unter theilweiser Zersetzung sublimirt. Wird Bromanil in starken Ammoniak gelöst, so setzen sich dunkelbraunrothe Nadeln ab, wahrscheinlich bromanilaminsaures Salz, dessen wässerige Lösung auf Zusatz von Schwefelsäure schwarze prismatische Krystalle, wahrscheinlich Bromamilaminsäure, geben, welche bei Temperaturerhöhung sich zersetzt.

9) Jod soll keine Zersetzung der Pikrinsäure bewirken.

10) durch Chlorbenzoyl. Wird Chlorbezoyl mit Trinitrophenylsäure erwärmt, so bildet sich neben Salzsäure benzoësaures Trinitrophenyloxyd, das Trinitrobenzophenid von Laurent und Gerhardt.

$$\underbrace{HO \cdot C_{12}\left\{ {H_2 \atop 3\,NO_3} \right\} O}_{\text{Trinitrophenyloxydhydrat}} + \underbrace{C_{14}H_5 \left\{ {O_2 \atop Cl} \right.}_{\text{Chlorbenzoyl}} = HCl + \underbrace{C_{12}\left\{ {H_2 \atop 3\,NO_4} \right\} O \cdot C_{14}H_5O_3}_{\text{Benzoësaures Trinitrophenyloxyd.}}$$

Die Verbindung krystallisirt in goldgelben Blättchen (siehe bei Benzoësaure Salze, Supplementband, S. 503).

11) Durch Kali. Wird Pikrinsäure mit kaustischer Kalilösung gekocht, so entweicht reichlich Ammoniak und die Lösung wird braun und undurchsichtig; nach dem Eindampfen löst Weingeist aus dem Rückstand ein gelbes nadelförmiges Salz auf, welches auf Zusatz von Schwefelsäure Indigolösung entfärbt.

12) Durch Barytwasser. Wird Pikrinsäure mit einem grossen Ueberschuss von Barytwasser zur Trockne abgedampft, so färbt sich der anfangs rothgelbe Brei bald braungelb; wird die Masse dann mit Wasser gekocht und wieder eingedampft, so entweicht Ammoniak in reichlicher Menge. Die trockene Masse enthält keine Pikrinsäure mehr, mit kochendem Wasser nochmals behandelt, bleibt im ungelösten Rückstande eine Cyanverbindung, welche auf Zusatz von Salzsäure Blausäure entwickelt, während das blassgelbe Filtrat freien Baryt, Cyanbaryum und ein gelbliches amorphes Salz enthält, welches letztere bei Gegenwart von Schwefelsäure Indigo entfärbt. Die Zersetzungsproducte sind nicht weiter untersucht.

13) Durch Phosphor. Mit Phosphor erwärmt, zersetzt die Pikrinsäure sich unter Entzündung und mit heftiger Explosion.

14) Durch Kalium und Natrium. Kalium zersetzt die Pikrinsäure beim Erwärmen, wie der Phosphor, mit lebhafter Explosion. Natrium zersetzt sie beim Schlagen mit lebhafter Lichtentwickelung unter meist starker Detonation.

15) Durch Schwefelammonium. Schwefelwasserstoff wirkt bei Gegenwart von Ammoniak auf Trinitrophenylsäure in ähnlicher Weise zersetzend ein, wie auf andere Nitrosäuren, indem ein Theil der Untersalpetersäure (NO_4) unter Abscheidung von Schwefel zersetzt wird, und statt dessen die Verbindung NH_2 eintritt. Wird (aus Aloe dargestellte) Pikrinsäure in weingeistiger Lösung nach Zusatz von Ammoniak mit Schwefelwasserstoff gesättigt, so bildet sich eine Säure, welche nach dem Verdampfen der Flüssigkeit, und Lösen des Rückstandes in wenig Wasser, auf Zusatz von Essigsäure als eine undeutlich krystallinische, gelbe Masse erhalten wird, die in Wasser, Alkohol und Aether löslich ist, und aus der ätherischen Lösung in gelben Blättchen krystallisirt. Diese Säure ist von Rieckher dargestellt; er giebt an, dass sie mit Kali ein lösliches Salz bilde, und dass das Silbersalz beim Abdampfen in dunklen Krystallen anschiesse. Es gelang ihm nicht, diese Säure, welche er nicht weiter untersuchte, aus der mittelst Phenyloxydhydrat dargestellten Trinitrophenylsäure, zu erhalten. Die neue Säure ist später von Girard aus der Pikrinsäure dargestellt und untersucht, er nennt sie Pikraminsäure (s. d. weiter unten, S. 222).

16) Durch schwefligsaures Ammoniak. Beim Kochen von Trinitrophenylsäure mit schwefligsaurem Ammoniak wird die Nitroverbindung in ähnlicher Weise zersetzt wie die Nitronaphtalin-Verbindungen (Piria).

17) Durch Eisenoxydulhydrat. Wird Pikrinsäure bei Ge-

genwart von überschüssigem Kalk oder einem andern Alkali mit Eisenvitriol behandelt, ähnlich wie Indigo in der Eisenvitriolküpe, so bildet sich eine blutrothe Lösung, indem hier durch Reduction eine eigenthümliche, von Wöhler entdeckte aber nicht genauer untersuchte, Säure entsteht, welche der Farbe ihrer Lösung wegen Hämatinsalpetersäure (von ἅιμα, Blut) oder Rubrinsalpetersäure, reducirte Pikrinsäure genannt ist. Die Bildung des Productes und seine tiefrothe Lösung lässt sich als Reaction auf Trinitrophenylsäure benutzen, indem selbst eine sehr kleine Menge dieser Säure mit etwas Eisenvitriol und überschüssigem Baryt versetzt, sogleich die rothe Lösung giebt (Kopp).

Zur Darstellung der Säure wird die Pikrinsäure zuerst mit Eisenvitriol gemengt, und dann Wasser mit überschüssigem Barythydrat zugesetzt und digerirt; es bildet sich neben schwefelsaurem Baryt und Eisenoxydulhydrat eine Lösung von hämatinsalpetersaurem Baryt mit überschüssigem Baryt. Der freie Baryt wird aus der Lösung zuerst mit Kohlensäure abgeschieden, und das Filtrat dann mit essigsaurem Blei gefällt. Der dunkelbraune ausgewaschene Niederschlag des Bleisalzes wird in Wasser vertheilt und durch Schwefelwasserstoff zerlegt; da die abgeschiedene Säure schwerlöslich ist, so wird die ganze Masse zum Sieden erhitzt, und die heisse Flüssigkeit filtrirt; beim Erkalten scheidet sich die Hämatinsalpetersäure in kleinen braunen, fast geschmacklosen Krystallen ab. Die Säure löst sich sehr wenig in Wasser, färbt es jedoch gelb; sie löst sich in Salpetersäure, ohne dadurch wieder in Pikrinsäure verwandelt zu werden. Beim Erhitzen schmelzen die Krystalle und zersetzen sich mit schwacher Detonation unter Bildung von Cyanammonium und unter Zurücklassung von Kohle.

Die Hämatinsalpetersäure bildet mit den Basen Salze, welche im trockenen Zustande dunkelbraun erscheinen; einige zeigen einen grünlichen metallischen Schimmer, ihre Lösungen sind blutroth; bei Zusatz von Säuren scheidet sich die Hämatinsalpetersäure fast vollständig ab. Die Salze der Alkalien und alkalischen Erden brennen wie Schiesspulver ab.

Hämatinsalpetersaures Ammoniak ist eine braune Masse ohne alle Spur von Krystallisation, sie löst sich mit blutrother Farbe in Wasser; ein mit der freien Säure getränktes Papier färbt sich daher bei Gegenwart von wenig Ammoniak sogleich blutroth. Das Ammoniaksalz detonirt beim Erhitzen heftig unter Lichtentwickelung und Bildung von Cyanammonium.

Hämatinsalpetersaurer Baryt. Ein dunkelbraunes Salz, welches zugleich ein metallisch grünliches Ansehen hat; es ist nicht krystallinisch, löst sich leicht mit rother Farbe in Wasser; beim Erhitzen brennt es wie Schiesspulver ab unter Entwickelung von Cyanammonium und mit Zurücklassung von viel Kohle.

Das Kalksalz verhält sich wie das Barytsalz.

Hämatinsalpetersaures Bleioxyd ist ein dunkelbrauner Niederschlag, der nach dem Trocknen fast wie Bleihyperoxyd aussieht; er verpufft auch beim Erhitzen.

Trinitrophenylsaure Salze. Die Salze sind alle gefärbt, roth oder gelb, meistens krystallisirbar, glänzende Krystalle bildend. Sie lösen sich zum Theil in Wasser, die Lösungen sind gelb oder röthlich; mit einer Lösung von neutralem Indigo versetzt, geben sie

eine schön grün gefärbte Flüssigkeit. Die pikrinsauren Salze verpuffen beim Erhitzen zum Theil sehr heftig, besonders die Salze der Alkalien und alkalischen Erden, während andere Salze, besonders derjenigen Basen, welche den Sauerstoff weniger fest gebunden enthalten, wie Silberoxyd, die Quecksilberoxyde, beim Erhitzen mehr wie loses Schiesspulver mit Zischen abbrennen; einige Salze verpuffen auch schon durch den Schlag.

Trinitrophenylsaures Aethyloxyd. Man löst Pikrinsäure in absolutem Alkohol und erhitzt die Lösung nach Zusatz von etwas Schwefelsäure in einem mit langem aufrechtstehendem Glasrohr versehenen Glaskolben, so dass alle verflüchtigten Weingeistdämpfe condensirt werden und zurückfliessen. Nach einigen Stunden wird Ammoniak und Wasser zugesetzt, wobei sich der Aether in gelben Blättchen von bitterem Geschmack abscheidet; er löst sich nicht in Wasser, und kaum in kaltem, leichter in siedendem Weingeist; die Blättchen schmelzen bei 94⁰, und sieden unter Zersetzung bei 300⁰ (Mitscherlich).

Trinitrophenylsaures Ammoniumoxyd: $NH_4O . C_{12}\left\{\begin{matrix} H_2 \\ 3\,NO_4 \end{matrix}\right\}O$. Dieses Salz bildet sich beim Sättigen der Säure mit Ammoniak, oder durch Fällen einer nicht zu verdünnten Lösung eines Ammoniaksalzes mittelst Pikrinsäure, es krystallisirt in achtseitigen, mit vier Flächen zugespitzten Säulen, welche dem zwei- und zweigliedrigen System angehören; zuweilen wird es in platten Nadeln oder in kleinen Schuppen erhalten. Die Krystalle sind glänzend gelblich oder röthlich, im Sonnenlicht spielen sie in allen Regenbogenfarben. Das Salz ist leicht löslich in Wasser, aber schwerlöslich in Weingeist. Beim vorsichtigen Erhitzen in einer Glasröhre sublimirt die Säure, während Ammoniak entweicht; bei rascher Erhitzung zersetzt sich das Salz unter schwacher Verpuffung.

Trinitrophenylsaurer Baryt: $BaO . C_{12}\left\{\begin{matrix} H_2 \\ 3\,NO_4 \end{matrix}\right\}O + 6\,HO$ (Laurent) oder $5\,HO$ (Marchand). Man erhitzt die wässerige Lösung der Säure mit kohlensaurem Baryt; beim Erkalten des Filtrats krystallisirt der pikrinsaure Baryt in gelben, harten, glänzenden, schiefen retangulären Säulen, oder in breiten Blättern; das Salz ist leicht in Wasser löslich; aus seiner Lösung scheidet sich bei Zusatz von Chlorkalium pikrinsaures Kali ab. Es verliert im luftleeren Raume über Schwefelsäure (nach Laurent) 4 Aeq. Wasser, und bei 150⁰ noch 2 Aeq., schmilzt bei höherer Temperatur, und verpufft besonders beim langsamen Erhitzen sehr heftig unter blendender glänzender Lichtwickelung.

Wird das neutrale Barytsalz längere Zeit auf 350⁰ erhitzt, so explodirt es nicht, verliert aber etwas Säure; wird das erhitzte Salz dann mit Wasser ausgezogen, so bleibt ein basisches Salz als brauner Rückstand. Dasselbe basische Salz fällt gemengt mit wenig kohlensaurem Baryt nieder, wenn die neutrale Verbindung längere Zeit mit schwachem Barytwasser gekocht wird. Es ist ein dunkelbraunes Salz, wahrscheinlich $2\,BaO . C_{12}\left\{\begin{matrix} H_2 \\ 3\,NO_4 \end{matrix}\right\}O$ (Marchand), fast unlöslich in Wasser; langsam bis zum anfangenden Glühen erhitzt, explodirt es mit grosser Heftigkeit.

Trinitrophenylsaures Bleioxyd. Das Bleioxyd verbindet

sich mit der Säure in mannigfachen Verhältnissen. 1) Neutrales Salz: $PbO \cdot C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ 3\,NO_4 \end{matrix} \right\} O + HO$ (E. Kopp) oder $5\,HO$ (Rieckher). Wird eine heisse Lösung von pikrinsaurem Ammoniak mit einer schwach sauren, erhitzten Lösung von essigsaurem Bleioxyd versetzt, so zwar, dass noch unzersetztes pikrinsaures Ammoniak in Lösung bleibt, so scheidet sich beim Erkalten das neutrale Salz in braunen Nadeln ab (E. Kopp). Dasselbe wird auch erhalten, wenn eine Lösung von Pikrinsäure mit salpetersaurem Bleioxyd versetzt und langsam verdampft wird; es bilden sich Krystalle, welche bei durchfallendem Licht gelb, bei reflectirtem Licht röthlich erscheinen. Dieselben verlieren bei 100° nur 4 Aeq. Wasser, und erst bei 200° geht das fünfte Aeq. fort (Rieckher).

Wird eine Lösung von überschüssigem pikrinsaurem Ammoniak mit salpetersaurem Bleioxyd gefällt, so wird jenes Salz als ein gelber, pulveriger Niederschlag erhalten. Das trinitrophenylsaure Bleioxyd ist ziemlich löslich in Wasser und auch in wässerigem Weingeist; beim Erhitzen, wie durch den Stoss, verpufft es leicht.

2) Zweidrittelsaures Salz: $3\,PbO \cdot 2\,C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ 3\,NO_4 \end{matrix} \right\} O + 3\,HO$. Wird eine kochende Lösung von pikrinsaurem Ammoniak in eine verdünnte und ebenfalls kochende Lösung von essigsaurem Bleioxyd gegossen, so setzt sich bald ein dunkelgelbes Salz ab, und wenn man dann die Flüssigkeit schnell abgiesst, so erhält man beim Erkalten das zweidrittelsaure Salz in hellgelben, glänzenden Krystallschuppen, deren Grundform eine schiefe rectanguläre Säule ist; letzteres verliert in der Wärme sein Krystallwasser, beim Schlagen detonirt es (Laurent).

3) Halbsaures Salz: $2\,PbO \cdot C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ 3\,NO_4 \end{matrix} \right\} O + HO$. Dieses Salz scheidet sich bei Darstellung des unmittelbar vorher beschriebenen Salzes durch Mischen der heissen Flüssigkeiten sogleich in dunkelgelben tafelförmigen Schuppen ab (Laurent). Es wird auch in gelben talkähnlichen, glänzenden Schüppchen erhalten, wenn pikrinsaures Ammoniak mit neutralem essigsauren Bleioxyd gefällt (Marchand), oder wenn eine siedende Lösung von Pikrinsäure in eine siedende Lösung von essigsaurem Bleioxyd getropft wird. Das Salz verliert bei 100° bis 130° sein Wasser; beim Schlag detonirt es heftiger als das vorige Salz.

4) Zweifünftelsaures Salz: $5\,PbO \cdot 2\,C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ 3\,NO_4 \end{matrix} \right\} O + 8\,HO$. Dieses Salz wird erhalten, wenn pikrinsaures Ammoniak mit einer schwach sauren Lösung von essigsaurem Bleioxyd gemischt und dann etwas Ammoniak hinzugesetzt wird, die Flüssigkeit wird von dem Niederschlage abfiltrirt und dann unter wiederholtem Zusatz von etwas Ammoniak gekocht. Es scheidet sich nun das zweifünftel-saure Salz als ein hellgelbes Pulver ab; es verliert bei 170° sein Krystallwasser, und färbt sich bräunlich, schon bei 180° explodirt es mit grosser Heftigkeit (Marchand).

5) Eindrittelsaures Salz: $3\,PbO \cdot C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ 3\,NO_4 \end{matrix} \right\} O + 3\,HO$. Dieses Salz scheidet sich ab, wenn pikrinsaures Ammoniak mit schwach

angesäuerter Lösung von Bleizucker gemengt und dann ein wenig Ammoniak hinzugesetzt wird. Der hellgelbe Niederschlag wird bei längerem Stehen krystallinisch, und bildet glänzende, talkähnlich sich anfühlende Schuppen. Es detonirt beim Erhitzen bis auf 200°, aber schwierig beim Schlagen (Marchand).

Das wasserfreie eindrittelsaure Salz, $3\,PbO\,.\,C_{12}\left\{\begin{matrix}H_2\\3\,NO_4\end{matrix}\right\}O$, wird direct erhalten, wenn die Lösungen von pikrinsaurem Kali und essigsaurem Bleioxyd kochend mit einander gemengt werden, und dann etwas Ammoniak zugesetzt wird. Es ist ein gelbrothes krystallinisches Pulver, fast ganz unlöslich selbst in siedendem Wasser; es explodirt beim Erhitzen wie beim Schlagen sehr heftig.

Ein fünftelsaures Salz: $5\,PbO\,.\,C_{12}\left\{\begin{matrix}H_2\\3\,NO_4\end{matrix}\right\}O$ bildet sich, wenn eins der vorher beschriebenen Salze mit Ammoniak behandelt, oder wenn eine heisse Lösung von essigsaurem Bleioxyd mit pikrinsaurem Ammoniak gefällt wird, dem man vorher einen grossen Ueberschuss von freiem Ammoniak zugesetzt hat. Es scheidet sich als ein dunkelgelbes, aus mikroskopischen Krystallen bestehendes Pulver ab. Es detonirt beim Erhitzen nicht, sondern verbrennt unter Funkensprühen zu Bleioxydul.

Wird ein pikrinsaures Salz, Kali- oder Ammoniaksalz, mittelst eines überschüssigen Bleisalzes vollständig ausgefällt, so bilden sich leicht Doppelverbindungen von trinitrophenylsaurem Bleioxyd mit essigsaurem oder salpetersaurem Bleioxyd.

Trinitrophenylsaures Bleioxyd mit essigsaurem Bleioxyd. 1) Basisches Salz: $3\,PbO\,.\,2\,C_{12}\left\{\begin{matrix}H_2\\3\,NO_4\end{matrix}\right\}O + PbO\,.\,C_4H_3O_3$ (+ 8 HO Marchand). Wird eine heisse Lösung von pikrinsaurem Kali oder Ammoniak mit einer heissen Lösung von neutralem essigsauren Bleioxyd im Ueberschuss versetzt, so bildet sich nur sehr wenig Niederschlag, beim Erkalten des Filtrats krystallisirt ein Doppelsalz von der angegebenen Zusammensetzung in hellgelben Blättchen. Das bei 100° getrocknete Salz ist, nach Schunck, wasserfrei; nach Marchand gehen beim Erwärmen bis 180° nur 4 Aeq. Wasser fort. Beim längeren Erhitzen entweicht mit dem Wasser auch Essigsäure, und das Salz ist dann fast unlöslich in Wasser. Beim fortgesetzten Kochen mit Wasser wird das Doppelsalz zersetzt, essigsaures Bleioxyd löst sich auf, und basisch-pikrinsaures Salz bleibt zurück.

2) Neutrales Doppelsalz: $PbO\,.\,C_{12}\left\{\begin{matrix}H_2\\3\,NO_4\end{matrix}\right\}O + PbO\,.\,C_4H_3O_3 + 3\,HO$. Dieses Salz bildet sich (nach Rieckher) wenn das vorhergehende Salz mit Essigsäure behandelt wird; es krystallisirt in dunkeln Blättchen; beim Kochen mit Wasser wird es zerlegt, indem sich basisches Salz bildet (Rieckher).

Das von Marchand aus pikrinsaurem Kali mit neutralem essigsauren Blei dargestellte Salz, welches er als ein basisches Doppelsalz annimmt, ist vielleicht dieses neutrale; die bei der Analyse desselben erhaltenen Resultate (45,8 Bleioxyd, 18,3 Kohlenstoff, 1,3 Wasserstoff) können für das neutrale wie für das basische Salz passen, stimmen aber sogar etwas besser mit dem ersteren (die Rechnung giebt 45,3 Bleioxyd,

19,4 Kohenstoff, 1,0 Wasserstoff) als mit dem letzteren (die Rechnung erfordert: 45,9 Bleioxyd, 17,2 Kohlenstoff, 1,1 Wasserstoff).

Trinitrophenylsaures Eisenoxyd und Eisenoxydul sind in Wasser leicht löslich.

Trinitrophenylsaures Kali: $KO . C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ 3 NO_4 \end{matrix} \right\} O$. Das Salz wird leicht erhalten durch Sättigen einer Pikrinsäurelösung mit Kali; am reinsten jedoch (nach Liebig) durch Digeriren von pikrinsaurem Quecksilberoxydul mit einer Lösung von Chlorkalium. Das Salz krystallisirt aus der heissen Lösung in gelben, glänzenden, oft mehrere Zoll langen Nadeln, die Krystalle sind oft mehr pomeranzengelb, zuweilen gelbbraun; aus einer verdünnten Lösung erhalten, erscheinen sie im reflectirten Licht bald roth, bald grün. Nach Schabus ist die Form der Krystalle die rhombische Combination $\infty P \cdot \infty \breve{P} \infty \cdot \breve{P} \infty$ ($\infty P : \infty P = 110^0\ 15'\ 30''$; $\breve{P} \infty : \breve{P} \infty$ im brachydiagonalen Hauptschnitt $= 139^0\ 25'$. Verhältniss der Hauptaxe zu den Nebenaxen $= 1 : 2{,}70456 : 1{,}88469$).

Das pikrinsaure Kali löst sich in 260 Thln. kaltem und in 14 Thln. kochendem Wasser; die siedend gesättigte Lösung gesteht beim Erkalten zu einem Krystallbrei. Das Salz ist nicht in Weingeist löslich. Seine Schwerlöslichkeit in Wasser macht, dass beim Abdampfen einer Lösung von Salpeter oder von Chlorkalium mit freier Pikrinsäure sich Krystalle von pikrinsaurem Kali abscheiden, während Salpetersäure oder Salzsäure frei wird.

Beim Erhitzen wird das Salz, ohne sein Gewicht zu verändern, morgenroth; beim weiteren Erhitzen schmilzt es; in einer Glasröhre langsam erhitzt, verpufft es unter Zerschmetterung der Röhre mit heftigem Knall, und unter Abscheidung von Kohle; auch unter dem Hammer verpufft es mit röthlich weissem Licht.

Nach Braconnot soll das Salz sich gegen intermittirende Fieber wirksam erwiesen haben.

Trinitrophenylsaurer Kalk: $CaO . C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ 3 NO_4 \end{matrix} \right\} O + 5 HO$. Das Salz wird durch Lösen von kohlensaurem Kalk in heisser wässeriger Pikrinsäure erhalten. Es bildet gelbe, platte, vierseitige Nadeln, ist in Wasser leicht löslich. In der Wärme verliert es sein Krystallwasser, bei höherer Temperatur mit dem Wasser auch einen Theil der Säure, und es bildet sich, wie bei dem Barytsalz, ein basisches Salz. Beim raschen Erhitzen verpufft es so heftig wie das Kalisalz.

Trinitrophenylsaures Kobaltoxydul: $CoO . C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ 3 NO_4 \end{matrix} \right\} O + 5 HO$. Man löst kohlensaures Kobaltoxydul in einer kochenden wässerigen Lösung von Pikrinsäure, dampft die Lösung zur Trockne ab, und zieht den Rückstand mit siedendem absoluten Weingeist aus; die filtrirte Lösung liefert beim Eindampfen Krystalle des Kobaltoxydulsalzes, welches durch Umkrystallisiren aus Wasser vollständig gereinigt wird. Die Krystalle sind gelblich braune Nadeln, welche bei 100° das Krystallwasser verlieren; rasch und stark erhitzt, verbrennen sie zischend mit blendend weissem Licht unter Umherschleudern der Masse.

Trinitrophenylsaures Kupferoxyd: $CuO . C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ 3 NO_4 \end{matrix} \right\} O + 5 HO$. Wird kohlensaures Kupferoxyd in einer kochenden wässerigen Lösung von Pikrinsäure aufgelöst, so bleibt beim Abdampfen des Filtrats ein Gemenge von basischem und neutralem Salz, aus welchem heisser absoluter Alkohol nur das letztere löst. Beim langsamen Verdampfen der alkoholischen Lösung krystallisirt das neutrale Kupfersalz in smaragdgrünen langen Nadeln; es ist leicht löslich in Wasser; an der Luft verwittert es; längere Zeit etwas über 100° erwärmt, schmilzt es unter Wasserverlust zu einer bräunlichen Masse; bei etwa 150° verliert das Salz mit dem letzten Antheil Wasser schon etwas Säure, bei höherer Temperatur verpufft es nur schwach, und giebt eine dunkelrothe Flamme und viel Rauch.

Trinitrophenylsaure Magnesia: $MgO . C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ 3 NO_4 \end{matrix} \right\} O$ ($+ 5 HO$?). Das Salz krystallisirt aus der wässerigen Lösung in hellgelben platten Nadeln, ist sehr leicht löslich in Wasser, noch leichter als das Kalksalz; Alkohol entzieht ihm Krystallwasser, und löst dann wenig davon auf. Es verpufft in der Hitze stark.

Trinitrophenylsaures Manganoxydul: $MnO . C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ 3 NO_4 \end{matrix} \right\} O + 8 HO$. Das Salz bildet braune Krystalle, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur 3 Aeq. Wasser, bei 100° noch 4 Aeq. verlieren. Bei stärkerem Erhitzen verbrennt es ohne heftige Detonation.

Trinitrophenylsaures Methyloxyd: $C_2H_3O . C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ 3 NO_4 \end{matrix} \right\} O$. Das Trinitranisol von Cahours muss jetzt als der Methyläther der Trinitrophenylsäure angesehen werden, so weit man aus seinem Verhalten und den Eigenschaften des Anisols (phenylsaures Methyloxyd) schliessen darf. Die Eigenschaften des trinitrophenylsauren Methyloxyds oder des Trinitranisols s. Supplementband S. 294.

Trinitrophenylsaures Natron: $NaO . C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ 3 NO_4 \end{matrix} \right\} O$, wird wie das Kalisalz erhalten, es krystallisirt in goldgelben glänzenden Nadeln. 1 Thl. braucht 10 bis 14 Thle. Wasser von 15° zur Lösung. In der Hitze verpufft es ziemlich heftig.

Trinitrophenylsaures Nickeloxydul: $NiO . C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ 3 NO_4 \end{matrix} \right\} O + 8 HO$ (oder $+ 5 HO$). Beim langsamen Verdunsten einer wässerigen Lösung von kohlensaurem Nickeloxydul in Pikrinsäure bilden sich grüne, durchsichtige, glänzende Krystalle des Salzes mit 8 Aeq. Wasser, neben gelblich-braunen Efflorescenzen eines Salzes mit 5 HO.

Das grüne Salz verwittert an der Luft, verliert 3 Aeq. Wasser, und hat dann die Farbe und die Zusammensetzung des Salzes mit 5 HO. Es ist leicht in Wasser und Weingeist löslich, das bei 100° bis 130° getrocknete Salz hält noch 1 Aeq. Wasser zurück; stärker erwärmt geht mit dem Wasser Säure fort. Rasch erhitzt, explodirt es ziemlich heftig mit blendend weisser Flamme.

Trinitrophenylsaures Quecksilberoxyd ist in Wasser löslich, verpufft beim Erhitzen.

Trinitrophenylsaures Quecksilberoxydul: $Hg_2O \, . \, C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ 3\,NO_4 \end{matrix} \right\} O$. Wird eine siedende wässerige Lösung von pikrinsaurem Kali mit gelöstem salpetersauren Quecksilberoxydul versetzt, so schiesst jenes Salz beim Erkalten in gelben vierseitigen Säulen an. Es braucht mehr als 1200 Thle. von kaltem Wasser zur Lösung. Beim Erhitzen brennt es wie Schiesspulver ohne Detonation ab.

Trinitrophenylsaures Silberoxyd: $AgO \, . \, C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ 3\,NO_4 \end{matrix} \right\} O$ (+ HO, Marchand, Laurent). Es wird erhalten durch Auflösen von Silberoxyd in einer heissen wässerigen Lösung von Pikrinsäure, oder beim Abdampfen eines Gemenges von Pikrinsäurelösung und gelöstem salpetersauren Silberoxyd. Es krystallisirt in gelben glänzenden Nadeln, welche (nach Laurent und Marchand) in der Wärme 1 Aeq. Wasser verlieren; ist leicht in Wasser löslich; beim Erhitzen verbrennt es wie Schiesspulver.

Trinitrophenylsaurer Strontian: $SrO \, . \, C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ 3\,NO_4 \end{matrix} \right\} O + 5\,HO$. Die gelben harten und glänzenden Krystalle sind leicht in kaltem, noch mehr in heissem Wasser löslich; sie lösen sich schwierig in kochendem absoluten Alkohol. Bei 100° bis 150° verliert das Salz 4 Aeq. Wasser; bei höherer Temperatur geht mit dem Wasser Säure fort, und es bleibt ein Gemenge von basischem und neutralem Salz.* Beim raschen Erhitzen verpufft es sehr heftig mit Purpurflamme.

Trinitrophenylsaures Zinkoxyd: $ZnO \, . \, C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ 3\,NO_4 \end{matrix} \right\} O + 8\,HO$. Das Zinksalz krystallisirt in gelben durchsichtigen Krystallen des zwei- und zweigliedrigen Systems; es löst sich leicht in Wasser und Weingeist; beim Eindampfen der Lösung bleibt eine syrupsdicke Flüssigkeit, welche nach dem Erkalten, oft erst beim Erschüttern oder beim Umrühren, und dann plötzlich, krystallisirt.

Es verliert schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft 3 Aeq. Wasser; bei 140° getrocknet wird es braun und enthält jetzt noch 1 Aeq. Wasser. Wird das braune getrocknete Salz mit wenig Wasser gekocht, so schmilzt es zu einer braunen Flüssigkeit, welche beim Umrühren zu einem gelben krystallinischen Brei erstarrt.

Das Salz detonirt beim Erhitzen mit sehr heller Flamme, aber nicht sehr heftig; frei in der Lichtflamme erhitzt, entzündet es sich, und fliegt brennend in der Luft umher, einen dicken schwarzen Rauch ausstossend.

Nitrochlorphenylsäuren und Nitrobromphenylsäuren.

So wie die Phenylsäure selbst, werden auch die Chlor- und Bromphenylsäuren durch Behandeln mit Salpetersäure theilweise verwandelt, indem sich Nitrochlor- oder Nitrobromphenylsäuren bilden. Umgekehrt lassen sich auch die Nitrosäuren des Phenyls mittelst Chlor oder Brom so verändern, dass diese Elemente neben NO_4 in die Säure eintreten. Von solchen Substitutionsproducten sind bis jetzt zwei bekannt, die Nitrobichlorphenylsäure und Binitrobromphenylsäure.

Nitrobichlorphenylsäure.

Formel: $HO \cdot C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ Cl_2 \\ NO_4 \end{matrix} \right\} O$. Diese im Jahre 1845 von Laurent und Delbos[1] zuerst dargestellte Nitrosäure kann unmittelbar aus dem bei 170° bis 200° übergehenden Steinkohlentheer erhalten werden, wenn dieses zuerst mit Chlorgas behandelt, und das Product dann mit Salpetersäure erhitzt wird; nach Zusatz von etwas Wasser wird mit Ammoniak neutralisirt, die Flüssigkeit erhitzt und siedend filtrirt; aus dem Filtrat scheidet sich dann nach Zusatz von Salpetersäure beim Erkalten die Nitrobichlorphenylsäure krystallinisch ab; durch Umkrystallisiren aus Weingeist wird sie rein erhalten.

Die Säure krystallisirt in gelben, schiefen, rhombischen Säulen, sie ist leicht in Wasser und ziemlich leicht in kochendem Alkohol und Aether löslich. In einer Glasröhre rasch erhitzt, verpufft sie unter schwacher Feuererscheinung.

Die Salze der Nitrobichlorphenylsäure sind den trinitrophenylsauren (pikrinsauren) Salzen ziemlich ähnlich.

Das nitrobichlorphenylsaure Ammoniak, $NH_4O \cdot C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ Cl_2 \\ NO_4 \end{matrix} \right\} O$, bildet orangerothe Nadeln, welche sich bei vorsichtigem Erhitzen zum Theil unzersetzt sublimiren.

Das nitrobichlorphenylsaure Kali, $KO \cdot C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ Cl_2 \\ NO_4 \end{matrix} \right\} O$, krystallisirt in glänzenden Blättchen, die im reflectirten Licht, je nachdem sie unter verschiedenen Winkeln gesehen werden, gelb oder karmoisinroth erscheinen.

Binitrobromphenylsäure.

Nitrobromphenissäure; Binitrobromcarbolsäure; Binitrobromphanolsäure.

Formel: $HO \cdot C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ 2\,NO_4 \\ Br \end{matrix} \right\} O$.

Diese Säure ist durch Einwirkung von Brom auf Binitrophenylsäure von Laurent dargestellt. Wird Binitrophenylsäure unter schwacher Erwärmung in Brom gelöst, so bilden sich beim Erkalten Krystalle von unreiner Binitrobromphenylsäure; um sie zu reinigen, werden sie mit Alkohol abgewaschen und dann in Aether gelöst; die ätherische Lösung lässt man in einem lose bedeckten Gefäss recht langsam verdunsten.

Die so aus Aether erhaltenen Krystalle von Binitrobromphenylsäure sind schwefelgelbe glänzende durchsichtige rhombische Säulen; aus der weingeistigen oder wässerigen Lösung erhält man die Säure in gelben Nadeln. Sie löst sich nur wenig in kochendem Wasser und krystallisirt beim Erkalten der Lösung fast vollständig heraus; sie

[1]) Annal. de phys. et de chim. [3] XIX, p. 380. — Journ. f. prakt. Chem. XL, S. 382. — Pharm. Centralbl. 1847, S. 374.

löst sich ziemlich leicht in kochendem Weingeist, leichter noch in Aether. Auch concentrirte Schwefelsäure löst die Säure in der Wärme und beim Erkalten scheidet sie sich in farrnkrautähnlichen Krystallen aus, wie es scheint, unverändert; mit Schwefelsäure erhitzt, wird sie zersetzt.

Chlor zersetzt die Säure nicht in der Kälte und sehr wenig in der Wärme; kochende Salpetersäure verwandelt sie in Trinitrophenylsäure. Die wässerige Lösung der Binitrobromphenylsäure bildet auf Zusatz von Eisenvitriollösung und Kalk unter Abscheidung von Eisenoxydhydrat eine blutrothe Flüssigkeit.

Die binitrobromphenylsauren Salze werden erhalten durch Sättigung von freien Basen oder durch Zersetzung kohlensaurer Salze mittelst der freien Säure, sie sind gelb gefärbt, gelbroth, oder roth; meist leicht krystallisirbar und in Wasser löslich; durch stärkere Säuren wird die Binitrobromphenylsäure daraus gefällt. Die Salze haben grosse Aehnlichkeit mit den trinitrophenylsauren Salzen, sie verpuffen beim Erhitzen wie diese, und oft auch unter Lichtentwickelung, aber meist nicht so stark wie die pikrinsauren Salze.

Binitrobromphenylsaures Ammoniumoxyd. Das Ammoniaksalz krystallisirt in gelben achtseitigen Nadeln, welche Krystallwasser enthalten, welches aber bei 100° nicht vollständig entweicht, der letzte Antheil Wasser geht erst bei einer ziemlich hohen Temperatur fort; noch etwas stärker erhitzt, sublimirt dann das Salz selbst, grösstentheils unzersetzt, in gelben glänzenden Nadeln.

Binitrobromphenylsaurer Baryt: $BaO \cdot C_{12}\left\{\begin{matrix}H_2\\2\,NO_4\\Br\end{matrix}\right\}O + 4\,HO$. Das Barytsalz ist leicht in Wasser löslich, es krystallisirt aus der Lösung in dunkelgelben Nadeln, die bei 100° die 4 Aeq. Krystallwasser vollständig verlieren und dann scharlachroth werden.

Binitrobromphenylsaures Bleioxyd. Das neutrale Bleisalz ist noch nicht dargestellt, aber zwei basische Salze.

1) Dreiviertel - binitrobromphenylsaures Bleioxyd: $4\,PbO \cdot 3\,C_{12}\left\{\begin{matrix}H_2\\2\,NO_4\\Br\end{matrix}\right\}O$. Wird eine verdünnte kochende Lösung von binitrobromphenylsaurem Ammoniak mit einer verdünnten kochenden Auflösung von essigsaurem Bleioxyd gefällt, so entsteht ein pomeranzengelber Niederschlag des genannten basischen Salzes. —

Wird die über diesem Niederschlage stehende Flüssigkeit sogleich abgegossen, so scheidet sich bald

2) Halb-binitrobromphenylsaures Bleioxyd: $2\,PbO \cdot C_{12}\left\{\begin{matrix}H_2\\2\,NO_4\\Br\end{matrix}\right\}O + 2\,HO$, in blassgelben seideglänzenden Nadeln ab. Dieselben enthalten Krystallwasser, welches bei 100° fortgeht.

Eine nicht zu verdünnte Lösung von essigsaurem Bleioxyd giebt auf Zusatz einer ziemlich concentrirten Lösung des binitrophenylsauren Ammoniaks einen schweren gelben krystallinischen Niederschlag, der nicht weiter untersucht ist.

Binitrobromphenylsaures Kali krystallisirt in gelben, seideglänzenden Blättchen, ist wenig in Wasser oder Alkohol löslich.

Binitrobromphenylsaurer Kalk, krystallisirt in gelben seideglänzenden Blättchen; im Vacuum, oder auf warmes, frischgetrocknetes Papier gelegt, werden sie unter Wasserverlust scharlachroth.

Binitrobromphenylsaures Silberoxyd scheidet sich aus der salpetersauren Silberlösung bei Zusatz von binitrobromphenylsaurem Ammoniak als ein gelber durchscheinender Niederschlag ab; aus sehr verdünnten Lösungen erfolgt die Absonderung erst allmälig und dann in zähen Fäden.

Die Lösungen der Salze von Kadmiumoxyd, Kobaltoxydul, Nickeloxydul und Kupferoxyd werden durch binitrobromphenylsaures Ammoniak erst bei Zusatz von freiem Ammoniak gefällt; Chlorstrontium, Chlormagnesium und Chlormangan werden selbst aus concentrirten Lösungen nicht gefällt.

Pikraminsäure.

Formel: $C_{12}H_5N_3O_{10} = HO . C_{12}\left\{\begin{matrix} H_2 \\ 2\,NO_4 \\ NH_2 \end{matrix}\right\} O.$

Diese von Girard [1]) entdeckte Säure ist ein Zersetzungsproduct der Trinitrophenylsäure in ammoniakalischer Lösung durch Schwefelwasserstoff. Sie wird aus der Trinitrophenylsäure gebildet, indem 1 Aeq. Untersalpetersäure (NO_4), durch Einwirkung des Schwefelwasserstoffs unter Abscheidung von Schwefel zersetzt, sich in 1 Aeq. NH_2 verwandelt, welches an die Stelle von NO_4 tritt. Zur Darstellung der Pikraminsäure wird die kalte concentrirte Lösung von Pikrinsäure in Alkohol mit Ammoniak gesättigt, Schwefelwasserstoff in die Flüssigkeit bis zur Sättigung geleitet, und dann der Weingeist abdestillirt; es scheidet sich beim Stehen pikraminsaures Salz in rothen Krystallen ab; aus der heissen wässerigen Lösung desselben fällt auf Zusatz von Essigsäure die Pikraminsäure in granatrothen glänzenden Nadeln nieder, welche aus rhombischen (?) vierflächig zugespitzten Tafeln bestehen; gepulvert ist die Säure gelblichroth; sie schmeckt wenig bitter und ist selbst in kochendem Wasser fast unlöslich, löst sich aber leicht in Alkohol oder Aether, und krystallisirt aus der ätherischen Lösung in gut ausgebildeten Rhomboëdern. Die Lösungen der Säure erscheinen, selbst wenn verdünnt, intensiv gefärbt. Bei 165° schmilzt die Pikraminsäure ohne Zersetzung; bei der trockenen Destillation zersetzt sie sich unter Bildung von Cyanammonium und unter Zurücklassung von Kohle; auf glühende Kohlen geworfen, verbrennt sie mit Lebhaftigkeit.

Lässt man auf die Lösung von Pikraminsäure in wässerigem Ammoniak Chlor einwirken, so scheidet sich ein gelber pulveriger Körper ab, der sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol löst. Beim Verdampfen dieser Lösung bleibt die Substanz als eine harzähnliche Masse zurück.

Mit concentrirter Salpetersäure erhitzt, wird die Pikraminsäure zu Pikrinsäure oxydirt.

In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit rother Farbe; aus

---

[1]) Compt. rend. de l'acad. XXXVI, p. 421. — Journ. f. prakt. Chem. LIX, S. 142. — Pharm. Centralbl. 1853, S. 556.

der mit Wasser verdünnten Lösung scheidet sich auf Zusatz von Ammoniak die Pikraminsäure unverändert ab, ein Ueberschuss von Ammoniak löst sie leicht. Auch concentrirte Salzsäure löst sie ohne Zersetzung.

Die Pikraminsäure bildet mit den Basen gefärbte Salze, welche zum Theil gut krystallisiren; die pikraminsauren Alkalien sind in Wasser löslich, sie werden nicht gefällt durch die Salze von Manganoxydul, Eisenoxydul, Kobaltoxydul und Nickeloxydul.

Pikraminsaures Ammoniumoxyd: $NH_4O . C_{12} \left. \begin{matrix} H_2 \\ 2\,NO_4 \\ NH_2 \end{matrix} \right\} O$. Girard nimmt nach einer volumetrischen Stickstoffbestimmung die unwahrscheinliche Formel: $NH_3 . C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ 2\,NO_4 \\ NH_2 \end{matrix} \right\} O$ an. Das Salz wird direct bei der Einwirkung von Schwefelammonium auf Pikrinsäure erhalten oder durch Auflösen der reinen Pikraminsäure in überschüssigem Ammoniak; beim freiwilligen Verdunsten der Lösung krystallisirt es in dunkelorangerothen Rhomboëdern; es ist in Wasser und in Alkohol löslich. Die alkoholische Lösung erscheint intensiv roth gefärbt; daher färbt Zusatz von wenig Ammoniak die Lösung der freien Pikraminsäure intensiv roth.

Das Ammoniaksalz verändert sein Gewicht nicht bei 100°; stärker erhitzt, verliert es bei 135° Ammoniak; bei 165° schmilzt es und zersetzt sich in noch höherer Temperatur. Die wässerige Lösung von pikraminsaurem Ammoniak wird bei fortgesetztem Kochen zersetzt, wobei sich ein braunes Pulver abscheidet.

Pikraminsaurer Baryt: $BaO . C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ 2\,NO_4 \\ NH_2 \end{matrix} \right\} O$. Wird eine heisse Lösung von pikraminsaurem Ammoniak mit gelöstem salpetersauren Baryt versetzt, so scheidet sich beim Erkalten das Barytsalz in rothen glänzenden Nadeln aus; es ist in Wasser wie in Alkohol kaum löslich; bei 200° verändert es sich noch nicht, bei höherer Temperatur zersetzt es sich unter Detonation.

Pikraminsaures Bleioxyd. Es wird durch Fällen des in Alkohol gelösten Ammoniaksalzes als orangefarbenes Pulver erhalten; es ist in Alkohol unlöslich, löst sich aber in Wasser, wie in Ammoniak oder Säuren. Durch Erhitzen, so wie durch heftigen Schlag detonirt es.

Pikraminsaures Kali: $KO . C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ 2\,NO_4 \\ NH_2 \end{matrix} \right\} O$, krystallisirt in rothen durchsichtigen langen rhombischen Tafeln. Es löst sich ziemlich leicht in Wasser, aber schwierig in Alkohol; es zersetzt sich erst bei höherer Temperatur unter schwacher Detonation.

Pikraminsaures Kupferoxyd: $CuO . C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ 2\,NO_4 \\ NH_2 \end{matrix} \right\} O$, wird durch Fällen des Kalisalzes als ein amorphes, gelblich grünes Pulver erhalten, ist unlöslich in Wasser wie in Alkohol; Säuren oder Ammoniak lösen den Niederschlag; beim Erhitzen detonirt es schwach,

Pikraminsaures Quecksilberoxyd wird durch Fällen als ein amorphes Pulver von der Farbe des Eisenoxydhydrats erhalten.

Pikraminsaures Silberoxyd: $AgO \cdot C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ 2\,NO_4 \\ NH_2 \end{matrix} \right\} O$. Beim Fällen eines gelösten pikraminsauren Alkalis mit salpetersaurem Silberoxyd schlägt es sich als ein amorphes, rothes Pulver nieder, welches weder in kaltem Wasser noch in Alkohol löslich ist, beim Kochen mit Wasser wird es zersetzt unter Zurücklassung eines unlöslichen Rückstandes. Am Licht schwärzt es sich; beim Erhitzen auf 140⁰ wird es dunkel gefärbt, bei 165⁰ schmilzt es; auf Kohle verbrennt es ohne zu verpuffen.

Phenylschwefelsäure, syn. mit **Phenyloxydschwefelsäure** s. d. S. 187.

Phillipsit s. Harmotom.

Philosophenöl, *Oleum philosophorum*, *Ol. latericium*, Ziegelsteinöl, heisst ein brenzliches Oel, welches dadurch erhalten wird, dass man Ziegelsteinpulver mit fettem Oel tränkt und alsdann der trockenen Destillation unterwirft. Es ist mehr oder weniger braun, etwas dickflüssig, riecht unangenehm und reagirt sauer. Ausser Paraffin, Eupion und Kreosot enthält es Oel- und Margarinsäure, Essigsäure und Akrolein. Nach Buchner erhält man daraus durch wiederholte Rectification ein fast farbloses, flüchtiges Oel, welches reich an Eupion ist und wegen einer Beimischung von Kreosot giftig wirken soll. *Wp.*

Philosophische Säure ist eine alchemistische Benennung für den Eisensalmiak oder das Ammonium-Eisenchlorid. *Wp.*

Philosophische Wolle, *Lana philosophica*, nannte man das lockere, wollartige Zinkoxyd, welches sich bildet und umherfliegt, wenn Zink an der Luft zum Glühen erhitzt wird. *Wp.*

Philyrin ist ein krystallisirbarer Bitterstoff, welcher sich nach Carbonieri[1]) sowohl in der Rinde als den Blättern mehrerer Philyrea-Arten, namentlich in *Phylirea angustifolia*, *latifolia* und *media* findet. Es wird auf folgende Weise gewonnen: man kocht die Rinde wiederholt mit Wasser aus, dampft die vereinigten Decocte auf ein Drittel ihres Volums ab, klärt sie mit Eiweiss und setzt dann so viel Kalkmilch hinzu, dass die saure Reaction der Flüssigkeit verschwindet. Den hierdurch entstehenden Niederschlag lässt man einige Wochen mit der überstehenden Flüssigkeit in Berührung, seiht ihn dann ab, presst, trocknet und extrahirt ihn mit kochendem Alkohol. Der alkoholische Auszug wird mit Thierkohle entfärbt, filtrirt und unter Zusatz von Wasser der Alkohol davon abdestillirt. Beim langsamen Erkalten der wässerigen Flüssigkeit schiesst das Philyrin an. Nöthigenfalls wird es durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt.

Das Philyrin bildet silberglänzende Schuppen, wovon eine Unze kochendes Wasser etwa 12 Gran auflöst, die sich beim Erkalten grösstentheils wieder ausscheiden. In kaltem und heissem Alkohol ist es

---

[1]) Gaz. eclett. 1836. Novbr. p. 641 u. Repert. f. d. Pharm. Bd. LVIII, S. 323.

gleichfalls löslich, dagegen wirkt Aether wenig, fette und flüchtige Oele wirken gar nicht darauf ein. Die Auflösungen schmecken stark bitter und zeigen keine Wirkung auf Reagenspapier. In verdünnten Säuren löst sich das Philyrin wie in kochendem Wasser und scheidet sich beim Erkalten unverändert wieder ab. Von concentrirter Schwefelsäure wird es unter Braunfärbung zersetzt und aufgelöst, concentrirte Salpetersäure wirkt auch zersetzend, bildet aber keine Oxalsäure.

Die Philyrea-Rinde enthält ausserdem einen harzigen Körper, welcher sauer reagirt und dessen Verbindung mit dem Philyrin auf die oben angegebene Weise durch Kalk zersetzt wird. *Wp.*

Phiole, φιάλη, bedeutet soviel als ein Trinkgeschirr mit breitem Boden, eine Schale. *Wp.*

Phlegma heisst eigentlich Schleim; man versteht aber darunter das bei der Rectification spirituöser oder saurer Flüssigkeiten zurückbleibende Wasser. *Wp.*

Phlobaphen, von φλοιός, Rinde und βαφή, Farbe, also Rindenfarbstoff, nennen Hofstetter und Stähelin[1]) eine braune Substanz, welche sich in den Rinden mehrerer Bäume findet. Sie untersuchten namentlich die Rinde von *Pinus sylvestris*, *Platanus acerifolia*, *China flava* und *Betula alba* und erhielten daraus diesen Körper von der Zusammensetzung $C_{20}H_8O_8$, unter Umständen aber auch als Hydrat mit 1 — 3 At. Wasser. Das Verfahren zur Darstellung desselben war je nach Beschaffenheit der Rinde etwas abweichend.

a) Aus der Rinde von *Pinus sylvestris*. Es diente dazu die aufgebrochene Borke vom unteren Theile eines ausgewachsenen Baumes. Nachdem dieselbe mit Aether erschöpft worden, zog man sie mit Alkohol aus. Die dunkelbraune Tinctur hinterliess beim Eindampfen einen Rückstand von gleicher Farbe. Dieser wurde nochmals mit Aether behandelt, um etwas wachsartige Substanz zu entfernen und dann wieder in einer geringen Menge Alkohol gelöst. Diese Lösung gab beim Vermischen mit heissem Wasser einen rothbraunen Niederschlag von Phlobaphen, welcher mit heissem Wasser ausgewaschen und unter möglichstem Ausschluss der Luft getrocknet wurde, und eine sauer reagirende, gelblich gefärbte Flüssigkeit, von welcher weiter unten die Rede seyn wird. So dargestellt, besass die Substanz folgende Eigenschaften: sie war rothbraun, löste sich nicht mehr in Alkohol und zeigte sich unlöslich in Wasser, verdünnter Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Weinsäure und Oxalsäure, ein wenig löslich in Essigsäure, leicht löslich in Alkalien. Sie besass weder Geruch noch Geschmack, liess sich nicht schmelzen und verbrannte mit russender Flamme und mit Hinterlassung einer schwer verbrennlichen Kohle. Selbst im feuchten Zustande erlitt sie durch den Sauerstoff der Luft keine Veränderung. Die Analyse des Phlobaphens ergab die schon oben bezeichnete Zusammensetzung $C_{20}H_8O_8$. Eine Bleiverbindung, dargestellt durch Fällung einer Auflösung von Phlobaphen in Ammoniak mit essigsaurem Blei war $= 4PbO + 3C_{20}H_8O_8 + 3aq$.

Die mit Aether und Alkohol extrahirte Rinde gab mit verdünnter Kalilauge eine dunkelbraune Flüssigkeit, in welcher Schwefelsäure einen

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LI, S. 63.

voluminösen, rothbraunen Niederschlag hervorbrachte. Er wurde durch wiederholtes Auflösen in Alkohol und Abdampfen von etwas Kieselsäure befreit und hatte dann die Zusammensetzung $C_{20} H_8 O_8 + aq$.

Die oben erwähnte gelbe Flüssigkeit besass einen adstringirenden Geschmack und wurde durch Eisenchlorid dunkelgrün. An der Luft abgedampft, setzte sie rasch ein rothbraunes Pulver ab, von der Zusammensetzung: $C_{20} H_9 O_9$. Mit essigsaurem Blei gab sie einen Niederschlag $= PbO + C_{20} H_8 O_{10}$.

b) Aus der Rinde von *Platanus acerifolia*. Man nahm die sich von selbst ablösende Rinde des Stammes. Da sie nach der Behandlung mit Wasser an Alkohol, Wasser und kohlensaure Alkalien nichts Auflösliches abgab, so wurde sie mit verdünnter Kalilauge behandelt. Die Flüssigkeit gab mit Schwefelsäure einen beim Trocknen pulvrig werdenden, rothbraunen Niederschlag, welcher, mit Alkohol von Kieselsäure befreit, die Zusammensetzung $C_{20} H_8 O_8 + 2 aq$. hatte, übrigens sich wie Phlobaphen verhielt.

c) Aus der Rinde von *China flava*. Nach vorangegangener Behandlung mit Aether, erhielt man mit Alkohol eine braune Tinctur, welche auf Zusatz von Schwefelsäure einen rothbraunen Niederschlag gab. Dieser löste sich zum Theil in Ammoniak. Die ammoniakalische Lösung wurde durch Essigsäure gefällt. Der so erhaltene Niederschlag zerfiel durch Alkohol in zwei Theile, einen löslichen und einen unlöslichen. Der letztere hatte die Eigenschaften und die Zusammensetzung des Phlobaphens $= C_{20} H_8 O_8$. Kalilauge zog aus der Rinde noch mehr Phlobaphen aus, welches im wasserhaltigen Zustande als $C_{20} H_8 O_8 + aq$. durch Schwefelsäure aus der alkoholischen Flüssigkeit gefällt wurde.

d) Aus der Rinde von *Betula alba*. Es wurde die aufgeborstene Rinde vom unteren Stammende eines alten Baumes genommen und dasselbe Verfahren angewendet, wie bei der Rinde von *Pinus sylvestris*. Das Resultat war ganz dasselbe. *Wp.*

Phlogistisiren hiess bei den Anhängern der phlogistischen Theorie so viel als einen Körper in den Zustand der Brennbarkeit zurückführen, ihn wieder für Phlogiston empfänglich machen. In die Sprache der jetzigen Chemie übersetzt, ist es gleichbedeutend mit Desoxydiren. *Gr.*

Phlogiston[1]) — von *φλογίζειν* (verbrennen) — nannte Stahl eine Materie, von der er annahm, dass sie allen verbrennlichen Stoffen innewohne und dass sie derselben die Fähigkeit zu verbrennen ertheile. Die Verbrennung eines Körpers beruhe einzig auf der Entweichung des Phlogistons. Er gründete hierauf seine Phlogistontheorie (Verbrennungstheorie).

Schon von den Alchemisten findet man in den Metallen einen hypothetischen Grundstoff, den Schwefel, als Princip der Veränderlichkeit durch Feuer im Allgemeinen, angenommen. Wenn gleich diese Ansicht in der Folge bei den Iatrochemikern keine allgemeine Anerkennung mehr fand, so blickt doch durch die Aeusserungen der meisten dieser Chemiker, während des Zeitalters der medicinischen Chemie, die

[1]) Kopp's Geschichte der Chemie.

Meinung durch, dass in den verbrennlichen Körpern ein verbrennliches Princip enthalten sey. Ebenso unangefochten bleibt die uralte Ansicht, dass Verbrennung eine Zerstörung, eine Zerlegung sey, dass bei der Verbrennung aus dem verbrennlichen Körper sich etwas ausscheidet, was uns als Flamme erscheint. Eine ganz natürliche Folge hiervon war es dann auch, den Rückstand von der Verbrennung als den anderen Bestandtheil des verbrennlichen Körpers anzusehen; in der That betrachtet schon Sylvius, von 1614 — 1672, die schweflige Säure als in dem Schwefel fertig gebildet vorhanden.

Bei mehreren Chemikern, welche am Eingange in das Zeitalter der phlogistischen Theorie stehen, finden wir noch keine wesentliche Erweiterung dieser Ansichten; alle stimmen darin überein, den Rückstand einer Verbrennung als einen Bestandtheil des verbrannten Körpers anzusehen, und namentlich ist man allgemein der Ansicht, dass die durch Verbrennung des Schwefels entstehende Säure ein Bestandtheil desselben sey, wie Robert Boyle, von 1627 — 1691, dieses ebenfalls für wahrscheinlich, und Johann Kunkel, von 1630 — 1702, für eine ausgemachte Wahrheit hinstellt. Viel umfassender jedoch fasste sein Zeitgenosse, Joh. Joachim Becker, von 1635 — 1682, die Erklärung dieses Vorgangs auf; er betrachtete die Verkalkung (Oxydation) der Metalle als eine der Säuerung des Schwefels analoge Erscheinung und nahm in den ersteren auch die Existenz eines verbrennlichen Princips, seine brennbare Erde, an. Die weitere Ausführung und Ausbeutung dieser Ansichten war Stahl, dem Begründer der phlogistischen Theorie, vorbehalten.

Stahl (1660 — 1734) fasste die Veränderungen der Körper durch Feuer, der organischen sowohl wie der unorganischen, überhaupt aller, die verbrennlich sind, als eine und dieselbe Erscheinung zusammen, und leitete die allen diesen Körpern gemeinsame Eigenschaft, die Fähigkeit zu verbrennen, von einem gemeinsamen Bestandtheile aller verbrennlichen Körper ab, den er Phlogiston nannte, um damit das Princip des Brennbarseyns auszudrücken. Je anhaltender und heftiger eine Substanz die Verbrennungserscheinungen zeigt, um so reicher ist sie an Phlogiston. Als das möglichst reinste Phlogiston betrachtete Stahl den Russ, weil er bei seiner Verbrennung fast gar keinen Rückstand hinterlässt. Das Phlogiston ist, nach Stahl, in Schwefel und Phosphor, sowie in den Metallen enthalten; beim Verbrennen entweicht dasselbe und im Verbrennungsrückstande finden sich die anderen Bestandtheile des Körpers, welche mit dem Phlogiston verbunden waren. So nahm Stahl in Schwefel und Phosphor eine Säure, in den Metallen dagegen kalkige Körper (Oxyde), als mit dem Phlogiston verbunden, an. Werden diese Säuren oder die Metallkalke mit einem an Phlogiston reichen Körper erhitzt, so tritt das Phlogiston von dem letzteren an erstere, es entsteht dadurch wieder die Verbindung der Säure des Schwefels oder Phosphors, oder des Metallkalks mit Phlogiston, kurz es entsteht wieder Schwefel oder Phosphor, oder ein regulinisches Metall.

Von einer Identificirung des Phlogiston mit einem bestimmten Stoffe, namentlich dem Schwefel, ist Stahl weit entfernt. Die Existenz des Phlogistons wird von ihm nur indirect bewiesen; es ist eine rein hypothetische Substanz, aber eine solche, deren Existenz dessen ungeachtet so unzweifelhaft ist, dass zum Beweise die isolirte Darstellung derselben kaum nöthig erscheint und deshalb auch gar nicht versucht

wird. — War die Existenz eines solchen Körpers einmal angenommen, und doch seine Wirkungen nur indirect wahrnehmbar, so lag es natürlich sehr nahe, auch andere Eigenschaften der Körper, als nur gerade die Verbrennlichkeit, von dem Vorhandenseyn desselben und von dem relativen Gehalt der Körper an demselben abzuleiten. So waren, nach Stahl, die Farbe und selbst mehrere chemischen Eigenschaften der Körper, Auflöslichkeit in Säure u. s. w. abhängig von der Menge des in einer Substanz erhaltenen Phlogistons.

Die nächsten Nachfolger Stahl's machten ebensowenig wie dieser den Versuch, das Phlogiston im isolirten Zustande darzustellen, oder dasselbe mit einem anderen chemischen Stoffe zu identificiren. Bei späteren Anhängern der Phlogistontheorie findet man indessen ganz bestimmte Substanzen für Phlogiston ausgegeben. So halten Einige das Phlogiston für identisch mit dem Lichtstoff, weil sich dieser bei der Verbrennung erzeugt und, ihrer Meinung nach, abscheidet; Andere halten die im Berlinerblau enthaltende färbende Substanz für reines Phlogiston. Wichtiger jedoch ist die Meinung, welche sich bei den letzten Vertretern der phlogistischen Theorie geltend macht, dass nämlich das Phlogiston mit dem Wasserstoff identisch sey; denn hierdurch gewinnt die Phlogistontheorie und ihre Erklärungen mit einem Male eine ganz andere Bedeutung, als sie in ihrer ersten Aufstellung enthielt, sie tritt damit in ein ganz neues Stadium ein. Im Anfange war es der Verbrennungsprocess, auf welchen sich die Phlogistontheorie ausschliesslich stützte; es lagen der Annahme des Phlogistons dieselben Beobachtungen zu Grunde, welche auch später bei Aufstellung unserer jetzigen Theorie den Beweis für die Existenz des Sauerstoffs führen halfen; der Begriff des Phlogistons ist dem des Sauerstoffs geradezu entgegengesetzt; denn Alles, was später durch die Annahme erklärt wurde, es gehe eine Verbindung mit Sauerstoff vor sich, wurde von Stahl durch die Abscheidung des Phlogistons erklärt. Als man aber gegen Ende des Zeitalters der phlogistischen Theorie fand, dass das Wasserstoffgas, die sogenannte brennbare Luft, mit ähnlichen Wirkungen begabt sey, wie man sie dem Phlogiston zuschrieb; als man ferner der schon früher beobachteten Thatsache, dass bei Auflösung eines Metalls in Säure, wobei ersteres in Metallkalk und Phlogiston zerfallen musste, eine Wasserstoffgasentwickelung stattfindet, grössere Aufmerksamkeit zuwendete; als man endlich sogar die Entdeckung machte, dass ein Metallkalk in regulinisches Metall verwandelt wird, sobald man ihm im erhitzten Zustande Wasserstoffgas zuführt: da stand man nicht mehr an, das Wasserstoffgas für identisch mit dem Phlogiston zu halten; so dass man nunmehr eine Verbindung mit Phlogiston als gleichbedeutend ansah, wie eine Verbindung mit Wasserstoff; Abscheidung des Phlogistons heisst jetzt Abscheidung von Wasserstoffgas.

Scheele erklärt das Phlogiston für den Hauptbestandtheil des Lichts und der brennbaren Luft; mit vielem Wärmestoff verbunden, bildet es das erstere, mit wenigem das Wasserstoffgas; jedoch versteht er in der Anwendung seiner Theorie auch manchmal unter Phlogiston den Wasserstoff selbst. Was den Verbrennungsprocess betrifft, so sah er darin eine gleichzeitige Zerlegung und Vereinigung des brennbaren Körpers und hat sich damit schon wesentlich von der Stahl'schen Ansicht entfernt.

Nach diesen beiden Hauptrichtungen der Phlogistontheorie wird

man nun die Erklärungen aus der früheren und der späteren Zeit nicht für gleichbedeutend halten dürfen, wenn sich auch darin ganz dieselben Ausdrücke finden. Im Anfange des phlogistischen Systems heisst dephlogistisirt, in unsere heutige Sprache übersetzt, soviel als oxydirt, und phlogistisirt, soviel als desoxydirt, weshalb Stahl die schweflige Säure als eine phlogistisirte Schwefelsäure definiren konnte. Wenn dagegen Priestley, Cavendish und Andere den Sauerstoff als dephlogistisirtes Wasser bezeichnen, so hat dies keinen anderen Sinn, als Wasser, welches seines Wasserstoffs beraubt ist. Doch wird auch bisweilen noch, gemäss der ursprünglichen Auffassung des Begriffs Phlogiston die brennbare Luft selbst wieder als phlogistisirtes Wasser bezeichnet. So kann man die Scheele'sche Benennung des Chlorgases „dephlogistisirte Salzsäure", in der Art auslegen, dass sie Salzsäure sey, welche ihres Wasserstoffs beraubt ist, oder auch, dass sie, nach unserer Ausdrucksweise, oxydirte Salzsäure sey.

Die ursprüngliche Auffassung des Begriffs Phlogiston sowohl als die spätere, mit derselben keineswegs in Widerspruch stehende, dass nämlich unter Phlogiston Wasserstoff zu verstehen sey, erklärten viele Thatsachen recht gut, aber nur so lange, als man sich mit dem Qualitativen der Erscheinungen begnügte und auf das Quantitative gar keine Rücksicht nahm. Man liess bei der Entwickelung und Erweiterung der Phlogistontheorie ausser Acht, dass die Metalle, welche beim Verkalken Phlogiston verlieren sollten, an Gewicht zunehmen, obgleich diese Thatsache nicht allein Stahl und seinen Anhängern, sondern schon viel früher bekannt war. Entweder erklärte man eine solche Gewichtszunahme für etwas ganz Zufälliges, oder als eine den Process der Verkalkung zwar stets begleitende, dafür aber durchaus unwesentliche Erscheinung, welche auf der Vereinigung des Kalkes mit wägbarer Feuermaterie beruhe. Es war Stahl sehr wohl bekannt, dass in verschlossenen und von Luft befreiten Gefässen gar keine Verkalkung stattfinden kann, und er hebt ausdrücklich hervor, dass selbst Kienruss, als nahezu reines Phlogiston, bei abgehaltener Luft nicht verbrenne, und erklärt dieses so, dass der Stoff fehle, an welchen das Phlogiston treten kann, mit dessen Ausscheidung aus dem verbrennlichen Körper die Verbrennung und Verkohlung verknüpft ist, hebt aber ausdrücklich hervor, dass die Luft hierbei keine Verbindung mit dem verbrennlichen Körper eingeht.

Als man zuletzt, durch Lavoisier's klare experimentelle Nachweisungen dazu genöthigt, nicht mehr umhin konnte, der Gewichtszunahme bei der Verkalkung eine grössere Aufmerksamkeit zu schenken, suchte man sich durch die Annahme zu retten, das Phlogiston sey ein mit negativer Schwere begabter Körper.

Die Stahl'sche Verbrennungstheorie wurde von allen seinen Zeitgenossen angenommen und blieb die herrschende Ansicht der Chemiker bis um das Jahr 1785, wo Lavoisier ihr entgegentrat und das Irrige derselben zeigte, indem er bewies, dass jeder Körper beim Verbrennen, anstatt Etwas abzugeben, im Gegentheil an Gewicht zunimmt. Die Lavoisier'sche Ansicht von der Verbrennung fand anfangs viele Widersacher, siegte aber doch endlich, und erhielt nun den Namen antiphlogistische Theorie.

Ihrer Einseitigkeit ungeachtet, indem sie nur auf die Qualität der Erscheinungen Rücksicht nahm, hat die Phlogistontheorie viel Nutzen

in der Chemie gestiftet; sie war die erste, welche den Begriff eines chemischen Elements erkennen liess; sie zuerst betrachtete die zusammengesetzteren Substanzen von einem vernünftigeren Standpunkte aus. Sie war die erste Frucht, welche aus der selbständigen Richtung hervorging und mit deren Entwickelung diese selbst eine festere, sichere Grundlage gewann. Noch ist seither die Chemie dem vorzüglich durch die Ausbildung der Phlogistontheorie geweckten Geiste treu geblieben, und die Definition unserer Wissenschaft, welche Stahl, der Gründer dieser Theorie, aufstellte, dass die Chemie die Kunst sey, zusammengesetzte Körper in ihre Bestandtheile zu zerlegen und aus den Bestandtheilen die Verbindungen wieder zusammenzusetzen, ist von jener Zeit an bis auf die unsrige die Ansicht aller Chemiker geblieben. *Gr.*

Phloretin ($C_{30}H_{14}O_{10}$) wurde von Stass derjenige Körper genannt, den er neben Krümelzucker durch Zerlegung des Phlorhizins mittelst verdünnter Schwefelsäure erhielt.

Es wird erhalten durch Lösen des Phlorhizins in verdünnter Schwefelsäure, Erwärmen der sauren Lösung bis zu 80 oder 90°C. und Abgiessen der wieder erkalteten sauren Flüssigkeit von dem abgeschiedenen krystallinischen weissen Stoff. Durch Abscheiden der Säure in der Flüssigkeit mittelst Baryt, Filtriren und Eindampfen wird eine syrupartige, süssschmeckende, gährungsfähige Substanz erhalten, die, nach übereinstimmenden Analysen von Stass und Roser, Zucker ist. Roser bemühte sich, die Mengen von Phloretin und Zucker, welche aus einem gegebenen Gewichte Phlorhizins dargestellt werden können, zu bestimmen. Diese Bestimmung, welche für Feststellung der Formeln sowohl des Phlorhizins, als des Phloretins entscheidend seyn musste, gab als Resultat von 8 Versuchen 41,76 Proc. Zucker und 60,46 Proc Phloretin aus 100 Thln. getrockneten Phlorhizins. Dies Resultat stimmt mit der Annahme, dass aus 1 Aeq. Phlorhizin, 1 Aeq. Zucker und 1 Aeq. Phloretin gebildet werde, wenn für das Phlorhizin die Formel $C_{42}H_{24}O_{20}$ angenommen wird (s. Phlorhizin).

Der Vorgang versinnlicht sich durch Folgendes:

1 Aeq. Zucker $= C_{12}H_{12}O_{12}$
1 Aeq. Phloretin $= C_{30}H_{14}O_{10}$.

2 Aeq. Wasser + 1 Aeq. Phlorizin $C_{42}H_{26}O_{22} = C_{42}H_{24}O_{22} + 2\,HO$.

Das Phloretin ist weiss, besteht aus kleinen tafelförmigen Krystallen von süssem Geschmack, ist fast unlöslich in kaltem, sehr wenig löslich in kochendem Wasser und Aether. Alkohol, Holzgeist und heisse concentrirte Essigsäure lösen es in jedem Verhältnisse. Dasselbe, sowie seine Bleiverbindung giebt, bis 160°C. erhitzt, kein Wasser ab, es schmilzt bei 180°C. und zersetzt sich über dieser Temperatur.

Salpetersäure, sowohl verdünnte als concentrirte, liefert ein Zersetzungsproduct, das auch aus Phlorhizin durch dieselbe entsteht, die Phloretinsäure (s. diesen Artikel).

Lösungen fixer Alkalien, unter Luftzutritt damit zusammengebracht, lösen es unter bald eintretender Bildung eines Körpers, der wahrscheinlich derselbe ist, welcher aus Phlorhizin unter gleichen Umständen erzeugt wird (s. Phlorhizein).

Gasförmiges Ammoniak wird von dem Phloretin unter Erhitzung und Bildung einer festen unkrystallinischen Masse mit 13,5 Proc. — 14,18 Proc. Ammoniak rasch aufgenommen. Wässeriges Ammoniak

löst das Phloretin auf, bald aber fallen kleine, gelbe, glänzende Körner nieder, die eine Verbindung des Phloretin mit Ammoniak sind, letzteres aber sowohl trocken an der Luft liegend, als beim Kochen der Lösung verlieren. Die Auflösung fällt Mangan-, Eisen-, Zink-, Kupfer-, Blei- und Silbersalze. Die bei 140° C. getrocknete Bleiverbindung des Phloretin lieferte 68,7 Bleioxyd. *B — y.*

Phloretinsäure (syn. Nitrophloretin) ist das Product, welches, nach Stass, durch Einwirkung der Salpetersäure auf Phlorhizin und Phloretin gebildet wird. Man stellt es dar durch Auswaschen des dunkelrothen Körpers, der nach Einwirkung der Salpetersäure auf Phlorhizin ungelöst zurückbleibt, Lösen desselben in Aetzkali und Fällen mittelst einer Säure.

Diese noch ungenau gekannte Substanz hat flohbraune Farbe, ist nicht krystallisirbar, ein sammtartiges Pulver, in Wasser nicht, aber in Weingeist und Holzgeist löslich. Bis 150° C. erhitzt, wird sie noch nicht zersetzt. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit rother Farbe, in verdünnter nicht. Die Analysen von Stass ergaben 55,2 Proc. — 55,6 Proc. C, 3,7 — 3,8 Proc. H, 5,3 — 5,8 N und 35,2 — 35,9 O. Er betrachtet sie als gebildet aus Phloretin, aus welchem 1 Aeq. H ausgetreten und durch NO_4 ersetzt ist. *B — y.*

Phlorhizein, $C_{42}H_{30}N_2O_{26}$, ist der von Stass entdeckte Farbstoff, der sich aus dem Phlorhizin bildet, wenn es der gleichzeitigen Einwirkung von Ammoniak im gasförmigen Zustande und der atmosphärischen Luft ausgesetzt wird. Die Darstellung des Körpers ist nicht ganz leicht, und Stass am vollkommensten auf nachfolgende Weise gelungen: Er stellt eine Schale mit Salmiaklösung unter eine weite Glasglocke und über diese Schale, durch Glasplatten getragen, mehrere andere, die wenig befeuchtetes, wohlausgebreitetes Phlorhizin enthalten, giebt in die unterste Tasse einige Stückchen Aetzkali, so dass sich langsam Ammoniak entwickeln kann und lässt 24 Stunden stehen. Nach dieser Zeit wird der Inhalt der Schalen etwas umgerührt, neues Kali in die unterste Schale gegeben, wieder ebenso lange stehen gelassen, und das Verfahren drei bis viermal wiederholt. Die Masse erscheint nach dieser Zeit als ein dicker, fast schwarzer Syrup, enthält aber ausser dem Phlorhizein noch mehrere Bestandtheile, namentlich ist darin freies Ammoniak und unzersetztes Phlorizin enthalten, und ein brauner, bitterer, sehr schwer zu beseitigender, vorzugsweise am Rande der Tassen sich bildender Körper. Das freie Ammoniak wird am sichersten unter der Luftpumpe durch Stehenlassen neben Schwefelsäure entfernt. Die übrige Masse wird in vielem Wasser gelöst und in starken Alkohol geschüttet, der das Phlorhizin nebst den grösseren Theil des braunen, bitteren, extractartigen Körpers löst und ein blaues Pulver abscheidet, welches zwischen Fliesspapier gepresst und mit sehr trockenen Alkohol gekocht, sodann wieder gesammelt wird. Dieser Körper löst sich in Ammoniak mit rother Farbe, in Alkohol, Holzgeist, in Aether ist er unlöslich, dagegen in Wasser leicht löslich, die wässerige Lösung giebt beim Erwärmen Ammoniak ab, verdünnte Säuren scheiden daraus ein rothes Pulver aus, welches das Phlorhizein ist. Es lässt sich am besten durch tropfenweisen Zusatz von Essigsäure in Alkohol fällen.

Das Phlorhizein ist fest, unkrystallisirbar, hat glänzenden Bruch, ist roth wie Sandelholz und in dünnen Stücken durchscheinend. Es ist schwach bitter, nicht schmelzbar und nicht flüchtig, in kochendem Wasser mit rother Farbe, in kaltem sowie in Alkohol und Aether wenig löslich. Chlor zersetzt es augenblicklich, durch Alkalien wird es bei Luftzutritt bräunlich.

Seine Bildungsweise erhellt nach den Liebig'schen Formeln aus folgender Gleichung:

$$C_{42}H_{28}O_{24} + 2NH_3 + 6O = C_{42}H_{30}N_2O_{26} + 4HO.$$

Die Bleiverbindung enthält im Mittel 30,76 Bleioxyd und hätte, nach Liebig, die Zusammensetzung $C_{42}H_{30}N_2O_{26} + PbO$. Die blaue Ammoniumoxydverbindung wäre nach den gleichen Voraussetzungen $C_{42}H_{30}N_2O_{26} + NH_4O$. *B — y.*

Phlorhizin, sonst auch Phlorhidzin (von φλοιός, Baumrinde, und ῥίζα, Wurzel), ein von L. de Koninck 1835 in der Wurzelrinde des Apfelbaums entdeckten, in den Rinden — hauptsächlich den Wurzelrinden — mehrerer *Pinus*- und *Prunus*-Arten vorkommenden indifferenten Körper, der sich in seinen Eigenschaften am meisten den Bitterstoffen nähert.

Die Darstellung des Phlorhizin geschieht, nach Koninck und Stass, am besten aus frisch ausgegrabener Aepfelwurzelrinde (getrocknete soll wenig davon enthalten; Koninck). Zur Gewinnung kleiner Mengen eignet sich das Auskochen der Rinde mit Wasser, Concentriren der Lösung, Erkaltenlassen, Sammeln des hiebei sich absetzenden unreinen Phlorhizin, Wiederlösen, zweimaliges Behandeln mit Thierkohle und Auskrystallisirenlassen. Für grössere Quantitäten empfehlen beide Autoren zehnstündiges Digeriren mit wässerigem Weingeist bei 50 — 60° C., Decantiren, Abdestilliren des Weingeist, Erkalten des Rückstandes bis zur Ausscheidung des rohen Phlorhizins, Lösen desselben in heissem Wasser, zweimaliges Behandeln mit Thierkohle. Aus der so gewonnenen concentrirten Lösung scheidet sich das Phlorhizin in weissen Krystallen ab.

Roser ist es nicht gelungen, durch Behandeln mit Thierkohle rohes Phlorhizin von der dunkeln extractartigen Materie zu befreien. Er erreichte dies aber durch Lösen in heissem Wasser, Zusatz von Leimlösung, Kochen, wodurch schon vieles von dem fremden Körper sich abscheidet, Versetzen der abgegossenen Flüssigkeit mit Alaun, Neutralisiren mit Kalk, wodurch weiteres Abscheiden des gefärbten Stoffs erfolgt, Abgiessen der Lösung, Versetzen mit nur wenigen Tropfen Bleiessig, wodurch zuerst der fremde Körper niedergeschlagen, das Phlorhizin aber in Lösung erhalten wird, Abdampfen der Flüssigkeit, Erkaltenlassen, Sammeln des sich Ausscheidenden und Reinigen durch Umkrystallisiren.

Die Zusammensetzung dieses Körpers wurde nächst dem Entdecker [1]) studirt von Petersen [2]), Mulder [3]), sehr ausführlich von Stass [4]) und neuerlich von Roser [5]). Die Analysen dieser Chemiker stimmen, mit

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XV, S. 75 u. 258. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XV. S. 178. — [3]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XVII, S. 309. — [4]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXX, S. 192. — [5]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXIV, S. 178.

Ausnahme derjenigen Konink's, ziemlich gut überein, die daraus abgeleiteten Formeln aber weichen beträchtlich von einander ab. Um Feststellung des Aequivalentgewichts, gestützt auf eigene Arbeiten oder die der Genannten, bemühten sich ferner Marchand[1]), Liebig[2]) und Strecker[3]).

Stass betrachtete das wasserfreie, an metallische Basen gebunden vorkommende Phlorhizin als $C_{32}H_{15}O_{12}$, das krystallisirte als $C_{32}H_{15}O_{12} + 6$ aq. und das ganz getrocknete als $C_{32}H_{15}O_{12} + 3$ aq.

Mulder und mit ihm Marchand leiteten aus den Analysen von Stass und Mulder's selbst die Formel $C_{21}H_{11}O_8 + 4$ aq. für das krystallisirte Phlorhizin ab.

Liebig, geleitet durch gewisse Analogien, die zwischen Phlorhizin und Salicin stattfinden, und zur Beseitigung einiger Anomalien, welche sich aus der Formel von Stass ergeben, hält dafür, der wahre Ausdruck der Analysen sey $C_{42}H_{23}O_{18}$ für das wasserfreie (an Basen gebundene) Phlorhizin, mit 2 Aeq. Wasser bilde diess das bei 100° C. getrocknete und mit weiteren 4 Aeq. Wasser, also $C_{42}H_{23}O_{18} + 6$ aq., das krystallisirte Phlorhizin.

Seiner Ansicht nach unterscheide sich Phlorhizin vom Salicin nur durch einen Mehrgehalt von 2 Aeq. Sauerstoff. Es ist seither durch Piria dargethan worden, dass die zu jener Zeit geltende Formel für das Salicin unrichtig sey, und Strecker hob hervor, dass die Beziehungen zwischen Phlorhizin und Salicin weit weniger innig seyen, als man annahm (s. Phloretin).

Nichtsdestoweniger haben Untersuchungen von Roser über die Zersetzungsproducte des Phlorhizin durch verdünnte Säuren ergeben, dass das Aequivalentgewicht desselben nach der Grundlage von Liebig's Ansicht festgestellt werden müsse, d. h., dass es 42 Aeq. Kohlenstoff enthalte. Strecker endlich führte die von Liebig gegebenen Formeln auf die veränderte Gestalt zurück, die sie annehmen müssen in Folge des inzwischen zur Geltung gekommnen niedrigeren Aequivalentgewichts des Kohlenstoffs. Diese Formeln, deren wir uns im Nachfolgenden, sowie in den Artikeln, die von den Zersetzungsproducten des Phlorhizin handeln bedienen, sind

für das bei 100° C. getrocknete Phlorhizin $C_{42}H_{24}O_{20}$;

für das krystallisirte $C_{42}H_{28}O_{24} = C_{42}H_{24}O_{20} + 4$ aq.

Das Phlorhizin hat, nach Stass, folgende Eigenschaften: Es ist fast glänzendweiss; aus concentrirten Lösungen auskrystallisirend, bildet es feine seideglänzende Nadeln, aus verdünnten Lösungen durch langsames Erkalten sich abscheidend, stellt es lange, platte und gewundene Nadeln dar. Der Geschmack desselben ist undeutlich bitter, hintennach süsslich. Es ist in kaltem Wasser sehr wenig löslich (1 : 1000; Koninck), in heissem aber leicht, auch löst es sich in Weingeist und Holzgeist bei jeder Temperatur. Aether, selbst kochender, löst nur Spuren davon, leicht löslich aber ist es in einem Gemenge von Weingeist und Aether. Es schmilzt unter Verlust seines Krystallwassers zwischen 106 und 109° C. Wird die geschmolzene Masse in Wasser oder Weingeist gelöst, so kann aus derselben durch Concentriren wieder krystallisirtes Phlorhizin dargestellt werden. In einer Temperatur

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem Bd. XVII, S. 309. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXX, S. 217. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXIV, S. 184.

über 175°C. beginnt es sich zu zersetzen. Sein specif. Gewicht wird von Koninck bei 19°C. = 1,4298 angegeben.

Das Phlorhizin wird von Schwefelsäure, Phosphorsäure, Chlorwasserstoff- und Jodwasserstoffsäure in jeder beliebigen Concentration ohne Zersetzung gelöst. (Das ganz trockene wird von concentrirter Schwefelsäure zersetzt; Konink). Längere Berührung mit diesen Säuren oder Erwärmen einer mit Wasser verdünnten sauren Lösung des Phlorhizins bewirkt Zerlegung desselben. Es bildet sich ein neuer Körper, Phloretin, und Krümelzucker (s. Phloretin). Salpetersäure und Chromsäure liefern nicht diese Zersetzungsproducte (Stass; s. Phloretinsäure).

Auch Alkalien lösen das Phlorhizin ohne Veränderung auf. Die Lösungen sind blassgelb und halten sich bei Luftabschluss Monate lang so unverändert, dass dann noch durch Säurezusatz das Phlorhizin rein wieder abgeschieden werden kann. Der Luft ausgesetzt, nehmen aber die alkalischen Phlorhizinlösungen rasch Sauerstoff auf und werden unter Bildung von Kohlensäure und Essigsäure durch das Entstehen eines gefärbten Stoffes rothbraun.

Ammoniak giebt zur Bildung eines anderen Zersetzungsproductes, des Phlorhizeins, Anlass (siehe das Weitere hierüber im Artikel Phlorhizein).

Kalkmilch wird durch Zusatz von Phlorhizin zur klaren Lösung; diese unter der Luftpumpe verdunstend, lässt eine gelbe, krystallinische Masse zurück, die 14,9 — 15,2 Proc. Kalk enthält (Stass) und nach der (corrigirten) Formel Liebig's besteht aus $C_{42}H_{22}O_{18} + 3\,CaO + 3\,HO$.

Die Barytverbindung wird erhalten durch Fällen einer Lösung von Phlorhizin in Holzgeist mit einer Lösung von Baryt in derselben Flüssigkeit, Auswaschen mit Holzgeist, Auspressen und Trocknen bei Luftabschluss. Der Barytgehalt beträgt 29,8 bis 30,19 Proc., und die Zusammensetzung ist analog der Kalkerdeverbindung (Stass).

Die Bleioxydverbindung wird erhalten durch Fällen einer Lösung von basisch essigsaurem Bleioxyd mit überschüssiger heisser Phlorizinlösung. Der Bleigehalt der so gewonnenen gelblichweissen Verbindung ist constant zwischen 59 und 60 Proc., geringer fällt er aus in niedrigeren Temperaturen. Das Wasser lässt sich aus dieser Verbindung unter 140°C. nicht entfernen (Stass). Sie besteht, nach Liebig (C = 6), aus $C_{42}H_{22}O_{18} + 6\,PbO$.

Die wichtigsten Zersetzungsproducte des Phlorhizin sind: durch höhere Temperatur das Rufin, durch concentrirte Schwefelsäure das Rutilin, durch verdünnte Säuren das Phloretin, durch Salpetersäure die Phloretinsäure, durch Ammoniak unter Sauerstoffzutritt das Phlorhizein.

Rufin bildet sich, nach Mulder[1]), beim Erhitzen reinen Phlorhizins zwischen 190° und 235°C. Es ist eine harzartige, schön rothe, brüchige Masse, die sich leicht zu Pulver zerreiben lässt und in Alkohol mit tiefer Orangefarbe, in Aether wenig löslich ist. Wasser löst es beim Kochen unter Entfärbung auf, die erkaltete Lörung wird milchig trübe. Mit concentrirter Schwefelsäure bildet es eine schön rothe Auflösung, die durch Wasser entfärbt wird. Von Salzsäure wird

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm, Bd. XXXIII, S. 226.

es nicht gelöst, auch nicht von kalter Salpetersäure, in der Wärme aber wird es von dieser zersetzt. Ammoniak und Aetzkali lösen es in der Kälte mit schön rother Farbe, verdünnte Schwefelsäure schlägt es daraus in der ursprünglichen Form nieder. Nach Mulder soll neben diesem Körper aus Phlorhizin nur noch Wasser erhalten werden, was freilich nur mit Grundlegung der Mulder'schen Formeln (siehe oben) stimmt. Er fand den Körper zusammengesetzt aus $C_{14}H_7O_5$. Das Rufin hat basische Eigenschaften. Mit Schwefelsäure übergossen, bildet es die Rufinschwefelsäure, welche die Eigenschaft hat, sich mit schwefelsauren Salzen mit unorganischer Basis zu verbinden. Die Rufinschwefelsäure kann ausser dem Weg directen Zusammenbringens von Rufin mit Schwefelsäure auch erhalten werden, wenn Salicin oder Phlorhizin, ersteres bei gewöhnlicher Temperatur, letzteres bei ungefähr 30° C., mit Schwefelsäure digerirt werden. Die von Mulder dargestellten rufinschwefelsauren Doppelsalze sind:

1) $C_{28}H_{14}O_{10}, SO_3, + CaO.SO_3 + 2\,aq.$
2) $C_{28}H_{14}O_{10}, SO_3, + (2\,CaO.SO_3) + 2\,aq.$
3) $C_{28}H_{14}O_{10}, SO_3, + (3\,CaO.SO_3) + 2\,aq.$

Rutilin nannte Braconnot einen braunrothen Körper, den er bei Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Salicin oder Populin erhielt. Mulder stellte denselben auch aus Phlorhizin dar.

Braconnot's Rutilin ist nicht eine reine organische Substanz, sondern es enthält Schwefelsäure und Gyps. Mulder stellte das Rutilin auch dar durch Uebergiessen von Salicin oder Phlorhizin, wobei er jedoch eine Temperatur, die wenigstens über 30° stieg, aber etwas unter 80° bleiben musste, anwandte. Der durch Einwirkung der Schwefelsäure auf Salicin oder Phlorhizin erhaltene Körper wird mit wasserfreiem Aether geschüttelt, es bilden sich zwei Schichten, eine braunrothe untere und eine obere milchweisse, die die Schwefelsäure enthält. Letztere wird abgegossen, der Rest aufs Neue mit Aether behandelt und dies mehre Male wiederholt. Die ätherische Lösung wird zuletzt mit wasserfreiem Weingeist gefällt.

Das bei einer Temperatur zwischen 30° und 40° erhaltene Rutilin (Rutilinschwefelsäure) bildet, wenn es noch feucht ist, eine halbdurchsichtige, blass braunrothe Gallerte, getrocknet ein schön violettes Pulver, das in Wasser, Alkohol und Aether nicht löslich, mit Basen aber verbindbar ist. Ist das Rutilin zwischen 30 und 70° C. erhalten worden, so bildet es feucht keine Gallerte mehr, sondern ein hartes Pulver, das nach dem Trocknen schwer zerreiblich ist.

Mulder giebt nachfolgende Formeln für das Rutilin, welches wohl besser, analog dem Rufin, Rutilinschwefelsäure genannt würde, da der organische Körper frei von Schwefelsäure unbekannt ist.

Bei 40° dargestellt: $4(C_7H_3O).SO_3$,
„ 55 „ $4(C_7H_3O).2SO_3 + C_7H_3O_2$,
„ 70 „ $4(C_7H_3O).SO_3 + 2(C_7H_3O_2)$.

In allen diesen Verbindungen wird von Mulder ein Radical C_7H_3 angenommen. *B—y.*

Phocenil, syn. mit Delphinöl (s. d.).

Phocensäure s. Delphinsäure.

Phönicinschwefelsäure s. **Indigo-Schwefelsäure**, Bd. IV, S. 45.

Pholerit (von φολίς, Schuppe), ein in feinschuppigen Aggregaten vorkommendes Mineral, welchem, nach drei nahe mit einander übereinstimmenden Analysen von Guillemin, die chemische Formel $Al_2O_3 . SiO_3 + 2HO$ zukommt. Von ganz ähnlichem Habitus — und theilweise auch ähnlicher Zusammensetzung — sind Gilbertit (s. d.), Nakrit, gewisse Kaoline und noch einige andere mikrokrystallinische Mineralien, denen allen eine Entstehung analog der des Neolith (s. d.) und Specksteins (s. d.) zuzuschreiben seyn dürfte. — Der Pholerit findet sich im Kohlengebirge mehrerer Gegenden, z. B. zu Mons, Val Benoit bei Lüttich. *Th. S.*

Phonolith (von φωνεῖν, klingen), Klingstein, wegen des hellen Klanges, welchen Stücke dieser halbglasigen Gebirgsart beim Daranschlagen geben. Nach den Untersuchungen von Meyer und Redtenbacher ist die Zusammensetzung zweier Phonolithe von Marienberg bei Aussig (1) und aus der Umgegend von Wien (2), wie folgt:

	(1)	(2)
Kieselerde	56,65	54,09
Thonerde	16,94	24,09
Eisenoxyd	3,91	1,25 FeO
Manganoxyd	—	0,32
Kalkerde	1,95	0,69
Kali	9,52	4,24
Natron	2,67	9,22
Talkerde	1,70	1,38
Wasser	4,99	3,28
	98,33	98,56.

Hieraus ergeben sich die Sauerstoff-Verhältnisse:

	SiO_3	R_2O_3	RO	HO
(1) =	29,41 :	9,09 :	3,60 :	4,44
(2) =	28,08 :	11,24 :	4,17 :	2,92.

Dass diese nicht genau mit einander übereinstimmen, lässt sich bei der Beschaffenheit der Phonolithe nicht anders erwarten. Dieselben bestehen nämlich, gleich dem Pechstein (s. d.), aus einer homogenen, halbglasigen Grundmasse, in welcher kleinere oder grössere Partien verschiedener Mineralien eingewachsen sind, wie namentlich Feldspath, Hornblende, Glimmer, Natrolith u. s. w. Einige Phonolithe werden durch das häufige Auftreten von Krystallen glasigen Feldspathes zu Phonolith-Porphyren, den Pechstein-Porphyren entsprechend. Jedenfalls ist es also sehr schwer, jene Grundmasse ganz frei von beigemengten Mineralien zu erhalten; es dürfte dies ohne Anwendung des Mikroskops beim Aussuchen der Stücke nicht zu erreichen seyn. Legen wir also den obigen Sauerstoff-Verhältnissen nur eine annähernde Richtigkeit bei, und versuchen wir dieselben auf ein einfacheres Verhältniss zurückzuführen, so bietet sich als solches $SiO_3 : R_2O_3 : RO : HO = 28 : 12 : 4 : 4 = 7 ; 3 : 1 : 1$, folglich die Atomen-Proportion 7 : 3 : 3 : 3, entsprechend der Formel

$$3RO . SiO_3 + 3(R_2O_3 . 2SiO_3) + 3HO \quad . \quad . \quad (I)$$

d. h. 1 At. eines Drittel-Silicates von RO mit 3 At. eines Zweidrittel-Silicates von $R_2 O_3$ und 3 At. Wasser. Betrachtet man das Wasser als basisches, so verändert sich diese Formel zu dem Ausdrucke

$$3 [RO . SiO_3 + R_2 O_3 . SiO_3] + (HO) . SiO_3 \quad . \quad . \quad (II)$$

d. h. = 3 At. Labrador + 1 At. neutrales kieselsaures (basisches) Wasser; oder, wenn man (HO) homöomorph mit RO setzt:

$$4 [(RO) . SiO_3] + 3 [R_2 O_3 . SiO_3] \quad . \quad . \quad (III)$$

Die Formel (II) ist von besonderem Interesse, indem sie den Phonolith in eine nahe chemische Beziehung zum Labrador bringt, ganz analog wie eine solche Beziehung zwischen Albit und Pechstein (s. d.) stattfindet. Spätere Untersuchungen müssen darüber entscheiden, ob dieses Verhältniss beim Phonolith eben so genau zutrifft, wie das analoge beim Pechstein.

Der Phonolith besitzt ungefähr Feldspathhärte und ein specif. Gewicht von 2,5 — 2,63. Selten von beträchtlichem Glanz; schimmernd, meist fettartig, bis fast matt. Von grünlichgrauer, rauchgrauer, schmutzig gelblicher bis bräunlicher Farbe. Von splittrigem bis unvollkommen muschligem Bruch. Mitunter, gleich dem Pechstein, von dickschiefriger Textur; theils von platten-, theils von säulenförmiger Absonderung. — Die ganze Beschaffenheit sowie das Vorkommen des Phonoliths — Kegelberge bildend und Gangspalten ausfüllend, in mehr oder weniger innigem Verbande mit trachytischen und basaltischen Gesteinen — beweisen den vulcanischen Ursprung desselben, und geben uns ein anderweitiges Beispiel von dem Austreten wasserhaltiger geschmolzener Massen aus dem vulcanischen Heerde und von dem Erstarren derselben mit Beibehaltung eines solchen Wassergehaltes. — Findet sich unter anderen im Böhmischen Mittelgebirge (sehr schön am Borzen und Milleschauer bei Teplitz), bei Zittau (Lausche), im Siebengebirge, in der Rhön, im Högau u. s. w. *Th. S.*

Phormin. Pseudomorphin. Pelletier fand bei der fabrikmässigen Verarbeitung von Opium einige Mal levantisches Opium, welches neben Morphium einen andern Körper von schwach basischen Eigenschaften gab, der mit Salpetersäure und mit Eisenoxydsalzen die gleiche Reaction zeigt wie Morphium, sonst sich aber von dieser Base wesentlich unterscheidet, namentlich dadurch, dass er nach Pelletier, auch nach Versuchen von Magendie, nicht giftig wirkt, indem er selbst in Gaben von 6 Gran bei Hunden keine Wirkung hervorbrachte. Pelletier nannte diesen Körper deshalb Pseudomorphin, Berzelius bildet den Namen Phormin durch Umsetzung der Buchstaben in dem Worte Morphin. Uebrigens ist es noch unerwiesen, ob dieses Pseudomorphin nicht vielleicht ein unreines Morphin enthaltendes Gemenge ist. Die Zusammensetzung des Phormins ist nach Pelletier: $C_{27} H_{18} N O_{14}$ (52,7 Kohlenstoff, 5,8 Wasserstoff, 4,08 Stickstoff). Diese Zahlen passen mit $C_{27} H_{18} N O_{14}$, aber nicht mit der von Berzelius gegebenen Formel: $C_{30} H_{18} N O_{14}$.

Pelletier erhielt das Phormin, indem er levantisches Opium mit Wasser extrahirte, die Lösung mit Ammoniak fällte, das niedergefallene unreine Morphin mit kaustischem Natron behandelte, die alkalische Lösung mit Schwefelsäure übersättigte und die Flüssigkeit nun mit Ammoniak fällte. Das Filtrat wird beim Abdampfen sauer, und es scheiden sich glimmerartige Blättchen von schwefelsaurem Pseudo-

morphin ab; diese werden nach dem Abwaschen mit wenig kaltem Wasser in siedendem Wasser gelöst und in dieser Lösung mit Ammoniak versetzt, worauf beim Erkalten Phormin in schwach glänzenden Blättchen krystallisirt.

Der Pseudomorphin ist kaum in Wasser löslich, Alkohol von 0,833 specif. Gewicht löst es in geringer Menge, in wasserfreiem Alkohol oder Aether ist es unlöslich. Es löst sich ferner in verdünnten Säuren, besonders leicht in Essigsäure und auch in verdünnter Salzsäure, weniger leicht in verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure. In verdünntem kaustischen Kali oder Natron ist es leicht löslich, in verdünntem Ammoniak dagegen nicht mehr als in Wasser; Säuren fällen es aus der Lösung, doch enthält der Niederschlag von den zum Fällen verwendeten Säuren; beim Abscheiden mit Schwefelsäure fallen glimmerartige Blättchen nieder, welche 8,8 Proc. Schwefelsäure enthalten und sich in 700 bis 800 Thln. Wasser von 14° C. lösen.

Das Pseudomorphin wird durch Erhitzen zersetzt. Es wird durch starke Salpetersäure zuerst intensiv roth, und dann in Oxalsäure verwandelt (wie Morphin); von neutralen Eisenoxydsalzen, sowie von Eisenchlorid wird es mit blauer Farbe gelöst; die Farbe verwandelt sich beim Kochen der Flüssigkeit in Grün und bei Zusatz von Ammoniak wird die Lösung weinroth, während sich eine geringe Menge eines Niederschlags bildet (Reaction wie bei Morphium). *Fe.*

Phoron, syn. mit **Camphoron**, s. d. Suppl.

Phosgen, syn. mit **Chlorkohlenoxyd.**

Phosgenäther, syn. mit **Chlorkohlenoxydäther**, s. d.

Phosoxycarbyl nennt Zeise ein braunes, schlammartiges Product der Einwirkung von Phosphor auf weingeistige Kalilösung, welches wahrscheinlich aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Phosphor besteht. *Ml.*

Phosphacetsäure, Acephosgensäure und **Acephossäure** nennt Zeise [1]) drei von ihm entdeckte phosphorhaltige Säuren, welche neben einem indifferenten phosphorhaltigen Körper durch Einwirkung von Phosphor auf Aceton entstehen. Die Molecularconstitution dieser Säuren ist noch nicht erforscht; es sind nur erst die wichtigsten qualitativen Verhältnisse beschrieben worden, die hier in genetischer Ordnung wiedergeben werden. Wenn man Aceton längere Zeit mit Phosphor unter Luftabschluss stehen lässt, so nimmt die Flüssigkeit eine immer stärker werdende saure Reaction an; durch Erhitzen bis nahe an den Kochpunkt kann die Einwirkung des Phosphors so beschleunigt werden, dass man innerhalb 18 bis 20 Stunden eine nicht unbedeutende Menge der neuen Säuren gewinnt. Das noch unveränderte Aceton entfernt man durch Destillation, worauf die rückständige Flüssigkeit vom überschüssigen Phosphor abgegossen, mit der fünffachen Menge Wasser vermischt und von dem aufgeschlämmten

---

[1]) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. XLI, S. 27, u. Bd. XLIII, S. 67.

indifferenten Körper abfiltrirt wird. In der Lösung sind die drei genannten Säuren; durch Digestion mit Bleioxyd erhält man lösliches acephossaures Bleioxyd und die unlöslichen Bleiverbindungen der Phosphacetsäure und Acephosgensäure.

Die Acephossäure, durch Schwefelwasserstoff in Freiheit gesetzt, lässt beim Abdampfen eine firnissartige blassgelbe Masse zurück, welche sich leicht wieder in Wasser löst, stark sauer schmeckt und Lackmus stark röthet. Durch Erhitzen bis zum Glühen, entwickelt sie einen dicken weissen Nebel und hinterlässt Kohle und Phosphorsäure. Mit Basen giebt sie in Wasser und Weingeist leicht lösliche Salze, die eingedampft gummiartig oder pulverförmig werden, beim Glühen viel Gas, jedoch keinen selbstentzündlichen Phosphorwasserstoff entwickeln, und einen kohligen Rückstand hinterlassen. Das Bleisalz geht beim Eindampfen theilweise in einen unlöslichen Zustand über. Das Barytsalz reagirt immer sauer; das Kalksalz ist vollkommen neutral, wird aus der alkoholischen Lösung durch Aether gefällt, giebt mit salpetersaurem Silberoxyd bei gewöhnlicher Temperatur nach längerer Zeit einen braunschwarzen Niederschlag, beim Erhitzen sogleich, hinterlässt beim Glühen einen sauren Rückstand, wird durch Kochen mit concentrirter Salpetersäure nur unvollständig, dagegen leicht durch Schmelzen mit salpetersaurem oder chlorsaurem Kali oxydirt. Das Natronsalz reagirt selbst in alkoholischer Lösung schwach basisch; das Ammoniaksalz wird beim Verdampfen im luftleeren Raum sauer.

Die Phosphacetsäure wird zugleich mit der Acesphosgensäure ebenfalls durch Schwefelwasserstoff aus den unlöslichen Bleiverbindungen abgeschieden, in leicht lösliches Kalksalz übergeführt, von dem niederfallenden acephosgensauren Kalk abfiltrirt, abermals durch doppelte Wahlverwandtschaft in Bleisalz verwandelt und aus diesem wie vorher isolirt. Sie gleicht der Acephossäure ausserordentlich; mit Basen erzeugt sie theils unlösliche, theils lösliche Salze; letztere sind krystallisirbar, in Alkohol unauflöslich. Das Barytsalz hinterlässt im luftleeren Raum blättrige Krystalle und ein unlösliches weisses Pulver, welches reichlicher bei Erwärmung auf 60° C. entsteht. Das Kalksalz wird weniger leicht zersetzt; die Verbindungen mit dem Natron und Ammoniak krystallisiren undeutlich. Salpetersaures Silberoxyd fällt aus diesen Lösungen einen reichlichen weissen Niederschlag, der beim Erhitzen sogleich, bei gewöhnlicher Temperatur sehr bald schwarz wird. Mit Lösungen von Kupferoxyd, Eisenoxyd, Quecksilberoxydul entstehen Niederschläge wie mit Bleizucker.

Die Acephosgensäure, welche durch Neutralisation mit Kalk von der Phosphacetsäure gesondert wurde, enthält noch Phosphorsäure beigemengt; nachdem man sie in Natronsalz verwandelt und das phosphorsaure Natron hat auskrystallisiren lassen, fällt man sie wieder mit Bleilösung und macht sie durch Schwefelwasserstoff frei. Sie unterscheidet sich von den vorhergehenden Säuren dadurch, dass sie erhitzt unter lebhaftem Aufbrausen und starkem Aufblähen, und mit Entwickelung vieler kleiner Phosphorflämmchen verbrennt. Das Natronsalz giebt, sehr ähnlich dem phosphorsauren Natron, mit salpetersaurem Silberoxyd einen gelben Niederschlag, der bei gewöhnlicher Temperatur langsam, bei erhöhter schnell braunschwarz wird; die Verbindungen mit anderen Metalloxyden sind meist unlöslich oder doch schwer löslich.

Der indifferente phosphorhaltige Körper entsteht reichlicher, wenn Phosphor anhaltend mit neuen Portionen Aceton erwärmt wird; der graugelbe, terpentinartige, zähflüssige Rückstand wird durch Behandlung mit kochendem Wasser, welches ihm die genannten Säuren vollständig entzieht, und durch Digestion mit Schwefelkohlenstoff, welcher beigemengten Phosphor auflöst, zu einem dunkelgelben, voluminösen, an der Luft, selbst bei etwas erhöhter Temperatur unveränderlichen, in starker Hitze in Phosphor und Kohle sich zersetzenden Pulver. *Ml.*

Phosphäthsäure. In analoger Weise, als Phosphor auf Aceton einwirkt, verbindet er sich auch nach längerer Zeit mit den Elementen des Aethyloxyds. Die hierbei entstehende Säure hat Zeise[1]) Phosphätsäure genannt, aber nur oberflächlich untersucht. Wenn man reinen und säurefreien Aether mit überschüssigem feinvertheilten Phosphor einige Tage wohl verschlossen stehen lässt und dann die stark saure Flüssigkeit in einem Kohlensäurestrom bis auf ein Zwanzigstel destillirt, so erhält man einen syrupartigen Rückstand, dessen wässerige Lösung mit Baryt ein unauflösliches, ein schwer- und ein leichtlösliches Salz liefert. Das unlösliche enthält vielleicht acephosgensauren Baryt; die beiden anderen aber sind wesentlich von den Producten des Acetons verschieden. Das leichtlösliche Barytsalz, der phosphäthsaure Baryt, trocknet zu einer undeutlich krystallisirten, an dem Gefäss fest haftenden Masse ein, gewöhnlich mit einem schwachen Stich ins Gelbe. Gegen die Lösungen von Silber, Blei, Quecksilber und Kalk verhält es sich ähnlich dem phosphacetsauren Baryt; durch Schwefelsäurehydrat aber wird es weniger gefärbt und giebt weniger Kohle. *Ml.*

Phospham
Phosphamid
Phosphamsäure } s. Phosphorstickstoffverbindungen.

Phosphatische Säure. Die durch langsames Verbrennen von Phosphor an freier Luft erhaltene Säure ward früher als *Acidum phosphori per deliquium* von dem *Acidum phosphori per deflagrationem* (Phosphorsäure), von 1787 an als *Acide phosphoreux* unterschieden. Dulong, der zuerst die reine phosphorige Säure darstellte, nannte die durch Zerfliessen des Phosphors an der Luft erhaltene Verbindung: phosphatische Säure. Sie ward früher für eine eigene Oxydationsstufe des Phosphors gehalten, für eine Art Unterphosphorsäure, PO_4 oder P_2O_7, oder wenigstens für eine bestimmte Verbindung von phosphoriger Säure mit Phosphorsäure, $PO_5 + PO_3$, oder $4PO_5 + PO_3$. Als Beweis für diese Ansicht ward angeführt, dass die Säure immer dieselbe Zusammensetzung habe, und sich an der Luft nicht höher oxydire; in Berührung mit Basen zerfällt sie jedoch und bildet phosphorsaures und phosphorigsaures Salz. Nach Leverrier ist die phosphatische Säure vielleicht eine Verbindung von Phosphoroxyd mit Phosphorsäure.

Da die bei der langsamen Oxydation des Phosphors erhaltene Säure weder constante Zusammensetzung hat, noch einfache Verbin-

[1]) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. XLI, S. 31.

dungsverhältnisse zeigt, und keine eigenthümlichen Salze bildet, so wird sie als ein Gemenge von phosphoriger Säure mit Phosphorsäure anzusehen seyn. *Fe.*

Phosphor, früher auch nach den Entdeckern als Brandt'scher oder Kunkel'scher Phosphor (von φῶς, Licht, und φέρω, ich trage), oder nach seiner Gewinnung als Harnphosphor bezeichnet, ist ein nicht metallisches Element, welches in chemischer Beziehung dem Arsen und dem Antimon nahe steht, auch in manchen Verbindungen Analogie mit dem Stickstoff bietet.

Berzelius bestimmte, indem er annahm, dass ein Aequivalent Phosphor gleich einem Doppelatom sey, das Atomgewicht desselben zu 196,143 oder das Doppelatom = 392,285; nach späteren Versuchen von Pelouze sollte das Aequivalent genau = 400 seyn; Schrötter[1]) hat nun dasselbe zuletzt durch Verbrennen von amorphem Phosphor bestimmt, er fand es im Mittel von zehn Versuchen, bei welchen aus einem Theil Phosphor 2,28783 bis 2,29300 wasserfreie Phosphorsäure erhalten war, zu 387,83 (oder 31,026 wenn H = 1 gesetzt wird); er nimmt daher als das richtige Aequivalent des Phosphors 387,5 oder 31 an. Jacquelain[2]) hat später aus dem Phosphorchlorid (PCl_3), welches mehrere Mal über Phosphor oder über Zinnchlorür destillirt war, das Aequivalent des Phosphors bestimmen wollen, theils durch directe Bestimmung des Chlors, theils indem er das Phosphorchlorid mit Wasser bei Gegenwart von Chlor zersetzte, durch Verdampfen die Salzsäure entfernte, und den Rückstand mit Bleioxydhydrat erhitzte; diese Versuche verdienen wegen der Unsicherheit des gewählten Verfahrens wenig Vertrauen. Die hygroskopischen Eigenschaften des Chlorids und die Unsicherheit hinsichtlich der Reinheit des Präparats erklären wohl die so stark differirenden Resultate, welche Jacquelain erhielt; aber aus solchen Resultaten lässt sich nicht wohl ein Mittel ziehen, wie er es gethan hat; die von ihm angegebene Aequivalentenzahl 372,77 oder 29,8 ist offenbar viel zu niedrig.

Der Phosphor kann sich, wegen seiner grossen Verwandtschaft namentlich zum Sauerstoff, nie frei in der Natur finden; am häufigsten treffen wir ihn im oxydirten Zustande als Phosphorsäure, und diese an Basen gebunden. Phosphorsaure Salze sind im Mineralreich ausserordentlich verbreitet, wenn sie auch selten an einem Ort in grossen Massen auftreten, wir finden sie in allem Ackerboden; die meisten Kalksteine und viele Thone enthalten wenigstens geringe Spuren, manche Mergel selbst grössere Mengen dieser Verbindungen; fast alle Eisenerze enthalten Spuren phosphorsaurer Salze, und es findet sich daher Phosphor im Roheisen, und oft selbst noch im Stahl und im Stabeisen; das vorzügliche russische mit CCND bezeichnete Eisen von den Demidoff'schen Eisenwerken bei Nishnetagilsk soll seine Güte einem Gehalt an Phosphor verdanken (Schafhäutl[3]). Phosphor macht jedoch

---

[1]) Wiener Akad. Bericht Bd. VI, S. 58. — Journ. f. prakt. Chem. Bd. LIII, S. 435. — Pharm. Centralblatt 1851, S. 890. — Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. LXXX, S. 202. — Chem. Soc. Qu J. IV, S. 223. — Annales de chim. et de phys. [3] T. XXXIV, p. 323, et T. XXXVIII, p. 131.

[2]) Compt. rend. de l'acad. T. XXXIII, p. 693 (vergl. Schrötter Journ. für prakt. Chem. Bd. LVII, S. 315).

[3]) Journ. für prakt. Chem. Bd. XL, S. 304. — Jahresber. von Liebig u. Kopp, 1847 u. 1848, S. 1024.

das Eisen leicht kaltbrüchig. Aus denselben Erzen bereitet, soll das kalt erblasene Roheisen etwas weniger Phosphor enthalten, als wenn es mit heissem Wind erblasen ist; aus Staffordshire-Erzen kalt erblasenes Roheisen enthielt 0,03 bis 0,36 Proc. Phosphor, heiss erblasenes hatte 0,07 bis 0,54 Proc. (Wrightson [1]).

Die phosphorsauren Verbindungen gehen aus dem Boden in die Pflanzen und Thiere über, und wir finden sie theils unverändert, theils in phosphorhaltenden organischen Verbindungen wieder; solche organische Verbindungen, welche Phosphor in unoxydirtem Zustande enthalten, sind das Gehirnfett, das Eieröl und vielleicht die eiweissartigen Körper; auch im Harn ist nach Ronalds [2]) nicht aller Phosphor als Phosphorsäure, sondern zum Theil unmittelbar in organischer Verbindung vorhanden; er glaubt, dass der in 24 Stunden gelassene Harn eines erwachsenen Mannes etwa 3 Gramm Phosphor im nicht oxydirten Zustande enthalte. Die verschiedenen, als Nahrungsmittel dienenden Feldfrüchte enthalten im Ganzen in 100000 Thln. 46 bis 400 Thle. Phosphor, Gerste und Hopfen sogar 500 Thle., hauptsächlich in der Form phosphorsaurer Salze. Besonders reich an phosphorsauren Salzen sind endlich die Knochen der höheren Thierclassen.

Der Phosphor ward 1669 von Brand, einem bankerotten Hamburger Kaufmann, bei Versuchen, aus dem Harn eine Goldtinctur darzustellen, entdeckt, seine Darstellung aber geheim gehalten; Kunckel, der von dieser Entdeckung und dem benutzten Material Kenntniss erhielt, soll dann selbstständig die Bereitung gefunden haben; er gab zuerst Anweisung, Phosphor aus Harn darzustellen. Bis in die zweite Hälfte des vorigen Jahrhunderts wurde diese Substanz ausschliesslich aus Urin gewonnen; nachdem aber Gahn um 1770 gezeigt hatte, dass die Knochen reich an phosphorsauren Salzen seyen, gab Scheele eine Methode, den Phosphor aus dem phosphorsauren Kalk der Knochen abzuscheiden, wodurch seine Darstellung wegen der grösseren Ausbeute sehr erleichtert wurde.

So lange der Phosphor nur aus Urin dargestellt wurde, musste er wegen der umständlichen Arbeit des Eindampfens grosser Massen Flüssigkeiten und wegen der geringeren Ausbeute einen hohen Preis haben; nach Hellot erhielt man aus 3 Oxhoft (etwa 6 bis 700 Liter) gefaultem Urin nur eine Unze Phosphor; Henckel und Marggraf erhielten bei der Destillation von 9 bis 10 Pfund eingedicktem Urinsubstanz mit Zusatz von Chlorblei $2^1/_2$ Unze Phosphor. Es kann daher nicht auffallen, dass 1730 (nach Juncker) in England eine Unze Phosphor mit 10, in Amsterdam sogar mit 16 Dukaten bezahlt wurde. Sobald später die jetzt noch im Allgemeinen gebräuchliche Methode, den Phosphor aus gebrannten Knochen darzustellen, durch Scheele in Anwendung gekommen war, wurde das Präparat viel wohlfeiler, doch wurde noch Anfangs dieses Jahrhunderts die Unze mit 4 bis 5 Thaler bezahlt; damals ward der Phosphor nur in chemischen Laboratorien und in Apotheken in geringer Menge gebraucht. Seitdem man in den letzten Jahrzehnten angefangen hat, denselben in grossen Quantitäten zu den jetzt so allgemein gebräuchlichen Reibzündhölzern zu verwen-

[1]) Jahresber. von Liebig u. Kopp 1849, S. 624.
[2]) Philosoph. Magaz. [3] Bd. XXX, S. 253. — Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLI, S. 185. — Jahresber. von Liebig u. Kopp, 1847 u. 1848, S. 924.

den, wird das Product in grösseren Massen fabrikmässig dargestellt, und dadurch ist sein Preis nach und nach so gefallen, dass nun das Pfund Phosphor mit etwa 1 Thaler bezahlt wird, ein Erfolg, welcher allein durch die Concurrenz herbeigeführt ist, und dadurch dass das Präparat jetzt in grossen Massen fabrikmässig und deshalb ökonomisch vortheilhafter dargestellt werden kann; denn die Methode ist im Wesentlichen noch dieselbe, wie sie seit 50 Jahren in Gebrauch war.

Zur Darstellung von Phosphor glüht man verglaste Phosphorsäure, oder besser verglasten sauren phosphorsauren Kalk mit überschüssiger Holzkohle in einer Porcellanretorte bis nahe zur Weissglühhitze bei Abschluss der Luft; es bilden sich hier Kohlensäure und Kohlenoxyd, zugleich aber auch gasförmige Phosphorverbindungen, und endlich Phosphor, welcher ebenfalls in Gasform entweicht, und durch Abkühlen unter Wasser verdichtet wird.

Aus Harn kann man Phosphor darstellen durch Verdampfen zur Trockne und Glühen des Rückstandes mit Kohle; besser indem man den Urin mit salpetersaurem Blei- oder Quecksilberoxyd fällt, und den Niederschlag, der alle Phosphorsäure enthält, mit $^1/_4$ Kohle mengt und glüht.

Gewöhnlich stellt man den Phosphor aus den Knochen dar, diese enthalten, ausser Leimsubstanz etwas Fett und Wasser, hauptsächlich basisch-$_c$phosphorsauren Kalk ($3\,CaO\,.\,PO_5$) und etwas kohlensauren Kalk. Die gewöhnliche Methode der Darstellung besteht nun darin, dass man, nachdem die Knochen gebrannt sind, den basisch-phosphorsauren Kalk derselben durch Schwefelsäure so weit zersetzt, dass sich saurer phosphorsaurer Kalk $\left(\begin{matrix}CaO\\2\,HO\end{matrix}\right\}PO_5\Big)$ bildet. Die Lösung desselben wird eingedampft, mit Kohle gemengt, getrocknet und bei Weissglühhitze destillirt. Hierbei wird zuerst durch Einwirkung von 2 Aeq. Schwefelsäure $2\,(HO\,.\,SO_3)$ auf die weissgebrannten Knochen ($3\,CaO\,.\,PO_5$) schwer löslicher Gyps $2\,(CaO\,.\,SO_3)$ gebildet, und saurer phosphorsaurer Kalk $\left(\begin{matrix}CaO\\2\,HO\end{matrix}\right\}PO_5\Big)$, welcher in Lösung bleibt. Die Flüssigkeit wird von dem abgeschiedenen Gyps abgegossen, eingedampft, mit Holzkohle gemengt und schwach geglüht, wobei dann zuerst einbasischer oder metaphosphorsaurer Kalk ($CaO\,.\,{}_aPO_5$) entsteht, welcher bei stärkerem Glühen zerlegt wird, indem $^2/_3$ der Phosphorsäure durch die Kohle reducirt werden; es bildet sich basisch-$_{ca}$phosphorsaurer Kalk ($3\,CaO\,.\,PO_5$), welcher zurückbleibt, während Kohlenoxyd und die Phosphordämpfe entweichen; da die Masse aber immer noch etwas Feuchtigkeit und auch Schwefelsäure enthält, so entstehen immer zugleich leicht brennbare phosphorhaltende Gase, welche sich entzünden, so wie sie an die Luft treten.

Nach dieser Methode wird der Phosphor in der weiter unten zu beschreibenden Weise fabrikmässig gewonnen. Es hat dieses Verfahren, obgleich das einzig gebräuchliche, noch manche Nachtheile; die Behandlung der gemahlnen Knochen mit Schwefelsäure, das Auswaschen der breigen Masse, das Trocknen der Lösung von saurem phosphorsauren Kalk, das Mengen des Rückstandes mit Kohle ist ziemlich umständlich; dann werden im höchsten Fall zwei Drittel der in den Knochen enthaltenen Phosphorsäure reducirt, indem im Rückstand wieder basisch-phosphorsaurer Kalk bleibt. Wollte man durch Zusatz von mehr Schwefelsäure allen Kalk aus der Knochenasche abscheiden, so dass reine Phosphorsäure statt des sauren phosphorsauren Kalks erhalten

würde, so würde beim Glühen mit Kohle ein grosser Theil der freien Säure sich verflüchtigen, ohne reducirt zu werden. Ein weiterer Uebelstand bei Anwendung von freier Säure wäre der, dass diese nicht wasserfrei erhalten werden kann, wie das Kalksalz; das Wasser würde dann zur Bildung von Phosphorwasserstoffgas Gelegenheit geben, und so würde merkbar an Phosphor verloren gehen.

Wöhler hat deshalb vorgeschlagen, die Knochenkohle selbst sogleich mit Kieselsäure (Quarzsand) und etwas grober Holzkohle zu mengen, und das Gemenge in Retorten oder Cylindern von Thon der Weissglühhitze auszusetzen. Hierbei soll, indem sich bei hoher Temperatur allmälig kieselsaurer Kalk bildet, alle Phosphorsäure zuerst frei und dann reducirt werden. Das Verfahren soll jedoch im Grossen kein günstiges Resultat geben, indem so nur eine sehr unvollständige Zersetzung der Knochenasche stattfindet, offenbar weil die Kieselsäure unschmelzbar ist, und dadurch eine vollständige Wechselwirkung zwischen der Säure und dem Kalksalz unmöglich gemacht wird. Wahrscheinlich würde die Zerlegung vollständiger seyn, wenn statt der Kieselsäure ein schmelzbares saures Silicat genommen würde, welches dann im geschmolzenen Zustande besser die Zerlegung des phosphorsauren Kalks bewirken würde; ob diese Art der Fabrikation von Phosphor vortheilhaft eingerichtet werden kann, ob der Rückstand der Destillation vielleicht zur Glasfabrikation brauchbar ist, darüber kann allein die Erfahrung entscheiden.

Donavan[1]) hat vorgeschlagen, aus den Knochen zuerst phosphorsaures Bleioxyd darzustellen, und aus diesem Salz den Phosphor abzuscheiden; man übergiesst, nach ihm, 10 Thle. Knochen mit einem Gemenge von 6 Thln. käuflicher Salpetersäure und 50 Thln. Wasser, lässt die Masse einige Tage digeriren, filtrirt die Lösung von der Leimsubstanz ab, und fällt das Filtrat mit einer Lösung von 8 Thln. essigsaurem Bleioxyd. Der Niederschlag wird getrocknet, mit $^1/_6$ seines Gewichts Kohle oder Kienruss gemengt, und dann in geräumigen irdenen Retorten destillirt. Oder man löst 1 Thl. Hirschhornspähne in $1^1/_{16}$ Thln. käuflicher Salpetersäure und 10 Thln. Wasser, und fällt das Filtrat mit $1^1/_2$ Thln. Bleizucker. Der Niederschlag wird wie der vorige behandelt.

Der Phosphor lässt sich mit Vortheil nur im Grossen darstellen. Das Verfahren hierbei ist im Wesentlichen folgendes. Als Rohmaterial verwendet man Knochen, aus welchen zuerst die organische Substanz entfernt wird. Häufig geschieht dies durch Verbrennen; die Knochen werden in kleinen Schachtöfen, welche nach Art der Kalköfen eingerichtet sind, bis zur Zerstörung der organischen Substanz und zum Verbrennen der Kohle erhitzt, bis „weissgebrannte“ Knochen zurückbleiben; dabei ist die Einrichtung so getroffen, dass die organische Substanz selbst auch als Brennmaterial dient, nachdem einmal die Zersetzung eingeleitet ist. Statt in offenen Schachtöfen kann man die Knochen auch in geschlossenen Oefen der trockenen Destillation unterwerfen, um die flüchtigen Producte zu gewinnen; man erhält hierbei Ammoniaksalze, empyreumatisches Oel, welches auch als Thieröl bezeichnet wird, und gasförmige Kohlenwasserstoffe, welche zur Beleuchtung verwendet wer-

---

[1]) Philosoph. Magaz. [4] Bd. II, S. 202. — Journ. f. prakt. Chem. Bd. LIV, S. 103. — Pharm. Centralbl. 1851, S. 804.

den können. Der Rückstand, die schwarz gebrannten Knochen, wird dann in offenen Flammöfen weissgebrannt. Man erhält 50 bis 55 Proc. der frischen Knochen an weissgebrannten; sie werden dann unter aufrecht stehenden Mühlsteinen zermahlen, und geben so die Knochenerde oder Knochenasche, Beinasche.

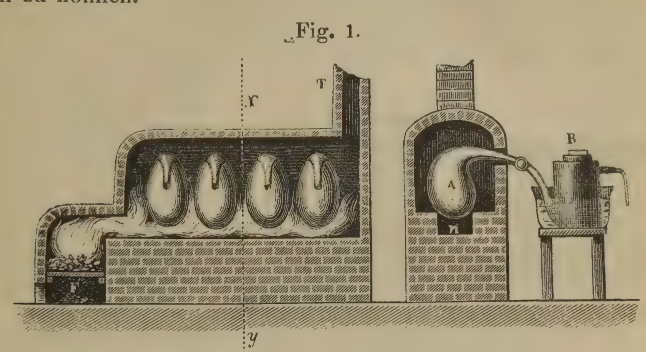
Die Knochenasche wird jetzt durch Schwefelsäure zersetzt zur Bildung von löslichem sauren Kalksalz. Zu dem Ende mischt man in Gefässen von Gusseisen, oder von Holz, welche letzteren mit Blei ausgeschlagen sind, 40 Thle. Knochenmehl mit 100 Thln. siedendes Wasser, und fügt dem Gemenge nach und nach 40 Thle. Schwefelsäure von 50° Baumé hinzu, wobei die Kohlensäure des kohlensauren Kalks unter Aufbrausen entweicht. Hier bildet sich unlöslicher schwefelsaurer Kalk und löslicher phosphorsaurer Kalk. Die Masse wird darauf, weil der sich abscheidende voluminöse Gypsniederschlag die vollständige Zersetzung der Knochenasche erschwert, 10 bis 12 Stunden unter häufigem Umrühren erhitzt; man lässt dann den Niederschlag absetzen, zieht die klare Flüssigkeit ab, und dampft sie ein. Der Rückstand wird gut ausgewaschen, und das Waschwasser, sobald es zu schwach ist, zum Mengen mit frischem Knochenmehl verwendet.

Bei dem Brennen der Knochen wird die organische Substanz zerstört, und geht ganz oder grössten Theils unbenutzt verloren. Man hat daher andere Methoden versucht, um gleichzeitig auch diese, und zwar zur Darstellung von Leim zu benutzen. In manchen Fabriken kocht man zu dem Ende die frischen Knochen unter verstärktem Druck längere Zeit mit Wasser, und verdampft die so erhaltene Lösung, während der Rückstand getrocknet und gemahlen wird. An anderen Orten übergiesst man die rohen Knochen in der Kälte mit stark verdünnter Salzsäure, wobei sich saurer phosphorsaurer Kalk und Chlorcalcium lösen, während die organische Substanz als sogenanntes Knochenleimleder zurückbleibt, welches zur Darstellung des farblosen Knochenleims verwendet wird; die saure Lösung der Kalksalze wird mit Kalk gefällt, um wiederum basisch-phosphorsauren Kalk zu erhalten, der, weil fein vertheilt, sich leichter mit Schwefelsäure zersetzt als die gebrannte Knochenasche. Ist kohlensaures Ammoniak wohlfeil genug, so kann die salzsaure Lösung aus den Knochen mit diesem Alkali gefällt werden, es bleibt dann Salmiak in Lösung, während wieder basisch-phosphorsaurer Kalk sich abscheidet, welcher nun mit Schwefelsäure, wie angegeben, zersetzt wird.

Der durch Abdampfen der Lösung als syrupartige Masse erhaltene saure phosphorsaure Kalk wird mit $^1/_5$ seines Gewichts Kohlenpulver gemengt, darauf das Gemenge in gusseisernen Kesseln bei allmälig, zuletzt bis zur dunkeln Rothglühhitze gesteigerter Wärme getrocknet, und dann sogleich, weil es in hohem Grade hygroskopisch ist, in die Destillations-Retorten gefüllt. Diese sind aus sehr feuerfestem Thon oder Tiegelmasse verfertigt, und mit einem Brei von Thon und Pferdemist beschlagen. Die zu drei Viertel gefüllten Retorten werden in einem Flammofen (Fig. 1) eingesetzt, und zwar zu 4 bis 6 in einer Reihe. An den Retortenhals wird ein kupferner Vorstoss angebracht, welcher die Retorte mit der kupfernen oder thönernen Vorlage *B* verbindet; zum Verkitten der Fugen dient ein aus Thon und Leinöl bestehender Kitt, oder ein Gemenge aus Kalk, Eiweiss, Blut, Schwefel-

pulver und Eisenfeile. Die Vorlage *B* hat oben eine Oeffnung, welche weit genug ist, um mit dem ganzen Arm hineinlangen zu können, sie ist aber während der Operation mit einem gut schliessenden Deckel luftdicht verschlossen. In dem Deckel selbst oder oben in der Vorlage an der Seite ist jedoch eine kleine Oeffnung angebracht, durch welche die bei der Destillation sich entwickelnden nicht condensirbaren Gase entweichen. Tiefer unten an der Vorlage, an dem Punkt, bis zu welchem sie mit Wasser gefüllt seyn muss, ist ein mittelst eines Korks verschliessbares Seitenrohr angebracht, um den Wasserstand reguliren zu können.

Fig. 1.



Nach dem Verschliessen des Ofens wird angefeuert und in den ersten 12 Stunden die Hitze nur allmälig gesteigert; es entweicht zuerst Luft und Wasserdampf; bei steigender Temperatur wird dieser zum Theil zersetzt, und es kommen jetzt Kohlenoxyd und Wasserstoffgas. Später wird dann mit trockenem feingespaltenem Holz gefeuert, und die Temperatur bis zur Weissglühhitze gesteigert. Es entweichen hier nun die genannten brennbaren Gase, dann Kohlenwasserstoffe, und endlich kommt Phosphorwasserstoffgas und überhaupt brennbare Phosphorgase, welche sich an der Luft entzünden und unter Bildung eines dicken weissen Rauchs von Phosphorsäure verbrennen. Das Auftreten dieser Gase ist ein Zeichen, dass zugleich Phosphor überdestillirt, welcher sich in der Vorlage verdichtet. Das Volum des Phosphors macht natürlich den Wasserstand in der Vorlage steigen; es wird daher durch das erwähnte untere Seitenrohr von Zeit zu Zeit Wasser abgelassen, damit es keinen zu starken Druck auf die Retorte und die Lutirungen ausüben kann. Die Destillation wird zuletzt bei der heftigsten Weissglühhitze fortgesetzt, so lange sich noch brennbare Gase entwickeln, sie dauert im Ganzen etwa 50 bis 60 Stunden. —

Bei der Destillation geht zuerst ein mit Gasen gemengter Phosphor über, welcher dadurch so leicht ist, dass er auf dem Wasser schwimmt. Gegen Ende der Operation destillirt ein schwer schmelzbarer Phosphor, welcher leicht den Vorstoss verstopft. In solchen Fällen wird der Deckel der Vorlage geöffnet, um dann den leichten Phosphor unter Wasser tauchen oder den verstopften Hals öffnen zu können.

Der rohe Phosphor ist roth und undurchsichtig, er enthält rothes Phosphoroxyd, Kohle und andere Unreinigkeiten; zur Entfernung derselben wird er im flüssigen Zustande durch Leder gepresst. Er wird zu dem Ende zuerst unter Wasser von 60° C. zusammen ge-

schmolzen, der erkaltete Kuchen in feuchtes Leder gebunden, und der Sack auf einen starken kupfernen Durchschlag gebracht, welcher in einem mit Wasser von 50° C. gefüllten Behälter steht. Der hier flüssig gewordene Phosphor wird auf dem Durchschlag mittelst einer einfachen Hebelvorrichtung einem allmälig steigenden Drucke ausgesetzt, wobei der geschmolzene reinere Phosphor sich durchpresst und am Boden des Wasserbehälters als ein nach dem Erkalten gelblicher Kuchen sammelt, während die Unreinigkeiten im Leder zurückbleiben.

In neuester Zeit hat man gesucht, den rohen Phosphor noch besser zu reinigen, indem man ihn durch Knochenkohle filtrirt, wozu die Vorrichtungen Fig. 2 und Fig. 3 dienen. Der durchlöcherte Boden des Gefässes *A* Fig. 2 ist mit einer Schicht von Knochenkohle bedeckt; das Gefäss ist zu $^2/_3$ mit warmem Wasser gefüllt, und steht in einem Wasserbade, um seine Temperatur auf 60° C. zu halten. Der Phosphor filtrirt hier leicht durch, sammelt sich bei *D*, und fliesst dann durch den Hahn *E* mittelst des angeschraubten Rohrs *F* in das zweite Gefäss *B*, Fig. 3, welches auch mittelst eines Wasserbades auf 60° C. erwärmt ist. Der Phosphor sammelt sich auf dem durchlöcherten Boden desselben, welcher mit Gemsenleder bedeckt ist. Um ihn hindurch zu drücken, wird durch das Rohr *F* mittelst einer Wasserpumpe warmes Wasser in das Gefäss *B* hineingepresst; der durchgepresste Phosphor sammelt sich dann bei *E* und kann durch den Hahn *G* abgelassen werden.

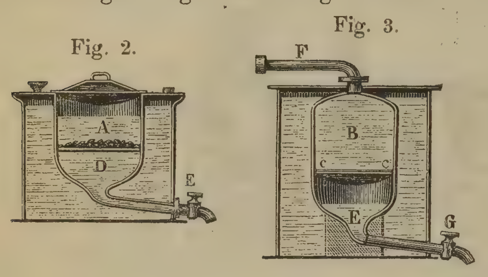


Fig. 2. Fig. 3.

Der so erhaltene Phosphor bildet einzelne Tropfen oder einen zusammenhängenden Kuchen; man ist im Handel aber gewohnt, ihn in Form von Stangen zu erhalten. Um ihn diese Form zu geben, lässt man ihn unter warmem Wasser schmelzen, und macht ihn durch Ansaugen in sehr schwach conische Glasröhren von der passenden Weite aufsteigen, mit der Vorsicht aber, dass auch in der Glasröhre noch etwas Wasser über dem Phosphor stehen bleibt. Nach dem Erkalten lässt sich die etwas conische Phosphorstange leicht aus dem Glasrohr herausstossen.

Bei dem grösseren Gebrauch von Phosphorstangen hat man jetzt besondere Vorrichtungen, um den Phosphor zu formen; einen solchen Apparat zeigt die beistehende Figur. Der Phosphor wird in dem Gefäss *I*, welches mit warmem Wasser gefüllt ist und durch das Wasserbad *H* erwärmt wird, zum Schmelzen erhitzt. Das den Hahn *J* führende Rohr mündet in die Wand des gefüllten Wasserbehälters *L′L*. Man schiebt in dasselbe zuerst bei *M* eine passende Glasröhre *MM′*, und öffnet dann

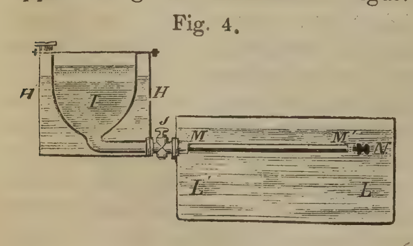


Fig. 4.

den Hahn J; der geschmolzene Phosphor gelangt nun in das Rohr MM', erstarrt aber schon, ehe er ganz an das Ende gekommen ist. Man nimmt das Glasrohr, nachdem es mit einem Stöpsel oder mittelst des Daumens geschlossen ist, fort, und taucht es rasch in kaltes Wasser, um die dann vollständig erkaltete Phosphorstange herauszuschieben.

In neuester Zeit hat man zuweilen den Phosphor statt in Stangen in der Form von Tropfen oder Körnern in den Handel gebracht, als eine für verschiedenen Gebrauch geeignetere Form. Die eben zum Formen von Stangen beschriebene Vorrichtung kann auch zum Körnen des Phosphors dienen. Man bringt dann in das Gefäss $L'L$ zuerst kaltes Wasser, und giesst darüber vorsichtig, so dass die Flüssigkeiten sich nicht mengen, eine Schicht warmes Wasser von 40^0 bis 45^0 C., welches den Hahn J umgiebt. Man öffnet nun diesen vorsichtig so weit, dass der flüssige Phosphor in einzelnen Tropfen abfliesst, welche in dem unteren kalten Wasser sogleich erstarren.

In 100 Thln. gebrannten Knochen sind etwa 16 bis 17 Thle. Phosphor enthalten; da nach dem gewöhnlichen Verfahren nur $^2/_3$ dieser Menge erhalten werden können, so beträgt die höchste mögliche Ausbeute an Phosphor 11 Proc.; man gewinnt nun im Grossen zwischen 8 bis 10 Proc., im Mittel also 9 Thle., das Uebrige geht durch den Bruch von Retorten, durch die Bildung von Phosphorwasserstoff und durch Verbrennen verloren. Beim Auspressen des rohen Phosphors in Leder bleibt immer ein rothbrauner Rückstand, welcher Unreinigkeiten, aber auch noch vielen Phosphor enthält; diese Masse wird mit schwacher Salpetersäure erwärmt und hernach für sich in thönernen Retorten destillirt, wobei noch etwas Phosphor übergeht.

Der gewöhnliche Phosphor, wie er in Stangen oder Tropfen in den Handel kommt, ist zuweilen vollkommen farblos und durchsichtig, meist aber etwas gelblich gefärbt und mehr durchscheinend. Durch Auflösen in heisser Naphta und langsames Abkühlen, so wie beim langsamen Abkühlen der Lösung in Chlorschwefel kann er krystallisirt erhalten werden. Mitscherlich erhielt Rhombendodekaëder von Phosphor aus Schwefelphosphor, indem er 1 Thl. Schwefel mit mehr als 2 Thln. Phosphor unter Wasser zusammen schmolz, und die Masse dann unter Wasser langsam erkalten liess. Der gereinigte Phosphor leitet nicht die Elektricität, er hat ein specif. Gewicht von 2,08 (Böttger) bei 17^0; von 1,83 bis 1,84 bei 10^0 C. (Schrötter). Der gewöhnliche Stangenphosphor ist bei mittlerer Temperatur weich wie Wachs, und zeigt auf der Bruchfläche Wachsglanz; in der Kälte ist er spröde. Seiner Weichheit wegen lässt er sich nicht zu Pulver zerreiben, man erhält ihn aber fein vertheilt, indem man ihn unter einer Flüssigkeit schmilzt, und diese dann bis zum Erstarren des Phosphors schüttelt. Man kann hierzu Wasser anwenden, besser ist starker Weingeist (Casaseca); am feinsten vertheilt erhält man den Phosphor (nach Böttger) bei Anwendung von frisch gelassenem Menschenharn; statt dessen kann auch eine Lösung von Harnstoff in Wasser angewendet werden; das erstarrte Phosphorpulver setzt sich rasch zu Boden, und kann durch Abwaschen mit Wasser gereinigt werden. — Der Phosphor schmilzt bei $44,2^0$ (Person), $44,3^0$C. (Schrötter), und dehnt sich dabei um 0,0314 seines Volums aus. Die specif. Wärme des festen Phos-

phors ist (nach Regnault[1]) zwischen — 78° und + 10° C. = 0,1740 und zwischen + 10° und + 30° C. = 0,1887, oder 0,1788 (Person[2]); die des flüssigen ist 0,212 (Person); nach Desains[3]) ist die specif. Wärme des festen wie des flüssigen Phosphors = 0,2. Die latente Schmelzwärme beträgt nach Person 4,7, nach Desains im Mittel 5,2. Der geschmolzene Phosphor bildet eine farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit; er bleibt zuweilen beim langsamen Erkalten, namentlich auch nach dem Schmelzen unter alkalischer Flüssigkeit, selbst bei gewöhnlicher Temperatur, längere Zeit flüssig, erstarrt aber dann beim Berühren mit festen Körpern plötzlich und unter Wärmeentwickelung.

Der Phosphor siedet unter gewöhnlichen Luftdruck bei 290°C., bei schwächerem Luftdruck ist der Siedpunkt niedriger, nach Schrötter ist er:

bei 120	Millimeter	= 165° C.	bei 339	Millimeter	= 209° C.
„ 173	„	= 170	„ 359	„	= 218
„ 204	„	= 180	„ 393	„	= 226
„ 266	„	= 200	„ 514	„	= 230

Der farblose Phosphordampf hat ein specif. Gewicht von 4,3 (Dumas) oder 4,5 (Mitscherlich), 1 Volumen Phosphordampf ist daher = 1 Aeq. Der Phosphor verdunstet in einer sauerstofffreien Atmosphäre schon bei 100° sehr stark, und merkbar selbst bei der gewöhnlichen Temperatur; der Dampf zeigt hierbei einen eigenthümlichen schwach knoblauchartigen Geruch, der, nach Schönbein, nur von der Bildung von Ozon und phosphoriger Säure herrührt, denn der reine Phosphordampf ist, nach ihm, ganz geruchlos.

Der Phosphor lässt sich leicht in Glasretorten destilliren; verbindet man mit einer kleinen Retorte luftdicht ein weites Uförmiges, Wasser enthaltendes Rohr, so verdichten sich bei der Destillation die Phosphordämpfe hier ohne alle Gefahr, da das Wasser den Luftzutritt zur Retorte wie zum Phosphor vollständig absperrt.

Der gewöhnliche Phosphor ist in Wasser unlöslich, er ist kaum in Alkohol, und selbst nur wenig in Aether, fetten und flüchtigen Oelen löslich; in Schwefelkohlenstoff, besonders in Chlorschwefel und in Phosphorchlorid löst er sich leicht auf, und zwar leichter in der Wärme als in der Kälte; aus der in der Wärme gesättigten Lösung krystallisirt er beim langsamen Erkalten.

Der Phosphor hat die merkwürdige Eigenschaft unter verschiedenen Umständen in allotropischen Modificationen auftreten zu können, und dann in seinen äusseren wie in seinen chemischen Eigenschaften höchst abweichende Erscheinungen zu zeigen, welche unter einander ebenso stark differiren, wie beim Kohlenstoff der Diamant und die Holzkohle; und diese verschiedenen Eigenschaften der einzelnen allotropischen Modificationen tragen sich zum Theil auch noch in die Verbindungen über.

Der Phosphor ist ein sehr leicht oxydirbarer Körper, der sich selbst bei 0° schon mit Sauerstoff direct verbindet, er zerlegt viele Oxyde, bei höherer Temperatur selbst Wasser, leichter Salpetersäure und ähnliche Oxyde; er zerlegt auch viele Metalloxyde zum Theil auf nassem Wege, zum Theil bei Glühhitze. Wie mit Sauerstoff verbindet

---

[1]) Jahresber. von Liebig u. Kopp 1849, S. 31. — [2]) Ebendas. 1847 u. 1848, S. 73. — [3]) Ebendas. S. 84.

er sich auch direct mit Schwefel, Chlor, Jod und Brom und mit manchen Metallen.

Der gewöhnliche Phosphor ist selbst in geringen Dosen äusserst giftig; in Gaben von 1 Gran tödtet derselbe, in Oel gelöst, Kaninchen schnell. Bei der Anwendung von Gegengiften muss darauf gesehen werden, den Phosphor zuerst zu oxydiren, und dann an Basen zu binden; dieser Zweck wird, nach Duflos, erreicht durch eine Mischung von 1 Thl. gebrannter Magnesia mit 8 Thln. Chlorwasser und 7 Thln. destillirtem Wasser; dieses Antidot wird in Gaben von einer halben Drachme alle halbe Stunde angewendet (Bechert[1]).

Bei Vergiftungen von Hunden mit Phosphor ward der grösste Theil der Substanz ausgebrochen; aus dem Erbrochenen konnte derselbe noch nach fünftägigem Stehen mit Aether ausgezogen werden (Lassaigne[2]).

Bei Vergiftungen mit Phosphor lässt sich die Thatsache nur dann sicher constatiren, wenn noch unoxydirter Phosphor aufgefunden werden kann; dieses wird oft dadurch erleichtert, dass man die ganze Masse in einer Retorte mit Vorlage erwärmt, wobei der geschmolzene Phosphor sich in Tropfen zu Boden setzt; oder es zeigt sich beim Erwärmen der verdächtigen Substanz die Gegenwart von Phosphor dadurch, dass, im Dunkeln besonders, ein Leuchten bemerkbar wird; mit Wasser destillirt, wird das Destillat, hernach mit Salpetersäure behandelt, Phosphorsäure geben (Schacht[3]).

Nach Lipowitz[4]) wird die Masse, wenn nicht isolirbare Phosphorstückchen wahrzunehmen sind, zuerst mit etwas freier Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaction versetzt, dann in eine tubulirte Retorte mit lose angelegter Vorlage gebracht, und nach Zusatz mehrerer Schwefelstückchen $^1/_2$ Stunde im Kochen erhalten und destillirt. Das Destillat muss, wie angegeben, auf Phosphor geprüft werden; aus dem Rückstand in der Retorte werden die Schwefelstückchen herausgenommen und gleichfalls auf Phosphor untersucht; zeigen sie, im Dunkeln im Wasserbade erwärmt, sich leuchtend, und geben sie mit Salpetersäure behandelt Phosphorsäure, so war Phosphor vorhanden. Beim Aufbewahren verliert der Schwefel natürlich die Eigenschaft im Dunkeln zu leuchten, er enthält dann Phosphorsäure. Dieses Verfahren gründet sich darauf, dass Phosphor mit Schwefel leicht schmelzbare Verbindungen bildet, die mit überschüssigem Schwefel gemengt bleiben, so dass bei sehr kleinen Mengen von Phosphor, oder bei einem grossen Ueberschuss von Schwefel, dieser im Aeusseren scheinbar unverändert ist. Mit der Hülfe von Schwefel kann der Phosphor noch nachgewiesen werden in einer Masse, welche nur $^1/_{40000}$ Phosphor enthält. Der Zusatz von freier Schwefelsäure ist deshalb nothwendig, weil Ammoniak das Leuchten des Phosphors verhindern soll.

Ist längere Zeit nach der Vergiftung vorübergegangen, so kann nur noch das Vorhandenseyn ungewöhnlich grosser Mengen und freier Phosphorsäure auf Vergiftung mit Phosphor schliessen lassen.

Der giftigen Eigenschaft wegen wird der gewöhnliche Phosphor,

---

[1]) Archiv d. Pharm. [2] LXVII, S. 273. — Pharm. Centralbl. 1851, S. 45.
[2]) Pharm. Centralbl. 1850, S. 360. — [3]) Jahresber. von Liebig u. Kopp 1851, S. 613.
[4]) Annal. der Physik, Bd. XC, S. 600. — Pharm. Centralbl. 1854, S. 157.

mit Fett oder Mehlteig angemacht, als Gift für Ratten und Mäuse gebraucht; die ersteren Thiere namentlich sollen die Masse mit Begierde fressen. Zur Darstellung einer solchen Phosphorpaste oder Phosphorteiges wird 1 Thl. Phosphor mit 64 Thln. über 40° C. warmem Wasser zerrührt, und darauf 64 Thle. Mehl hinzugesetzt, so dass das Ganze einen zähen Teig giebt. Nach einer anderen Vorschrift mischt man 2 Thle. Phosphor mit 30 Thln. warmem mit $2^1/_2$ Thl. Mehl versetztem Wasser, und setzt der emulsionsartigen Masse 25 Thle. feinzerhackten Speck, 25 Thle. Zucker, 350 Thle. Mehl und hinreichend Wasser hinzu, um einen steifen Teig zu machen. Man kann auch geröstetetes Mehl oder stark erhitztes Fett oder Butter hinzusetzen, um die Thiere durch den Geruch anzuziehen.

Die hauptsächlichste Anwendung findet der Phosphor, wegen seiner leichten Entzündlichkeit beim Reiben, zu Reibzündhölzern und Reibzündschwamm; die Zündmasse besteht aus einem Gemenge von fein vertheiltem Phosphor mit Leim oder Gummischleim, dem man ein sauerstoffreiches Metalloxyd, Braunstein, Mennige oder Bleihyperoxyd zusetzt, und häufig auch noch ein Salz, wie salpetersaures Kali oder salpetersaures Bleioxyd, früher meistens chlorsaures Kali; dieses letzte Salz bewirkt beim Reiben an rauhen Körpern eine rasche Entzündung des Phosphors mit schwachem Knall, und öfters Umhersprühen der Masse. In neuester Zeit lässt man häufig solche Salze ganz fort. Die Gewichtsverhältnisse der einzelnen Bestandtheile werden sehr wechselnd angegeben. Die Zündmasse entzündet sich beim Reiben, wie beim Erhitzen, und zwar bei nicht sehr hoher Temperatur. Um die Entzündung auf das Holz überzutragen, ist dieses vor dem Auftragen der Zündmasse mit Schwefel überzogen; oder das Holz wird zuerst bis zum Braunwerden erhitzt, und dann in geschmolzene Stearinsäure getaucht, (geruchlose Zündhölzchen).

Man hält oft die Phosphor haltenden Massen für sehr feuergefährlich; sie entzünden sich freilich sehr leicht, aber die Entzündung wird durch brennenden Phosphor weniger leicht z. B. auf Holz übertragen, als durch brennenden Schwefel, weil die sich bildende nicht flüchtige Phosphorsäure die Substanzen durchdringt, und, wenn auch nicht die Verkohlung, doch die Verbrennung verhindert; bedeckt man Phosphorstücke mit Baumwolle oder selbst mit ausgetrocknetem Papier, und entzündet den Phosphor dann durch einen heissen Draht, so wird die Baumwolle oder das Papier meistens nur verkohlen und schwarz werden, aber selten sich entzünden; in Papier eingewickelte Zündhölzer durch Stoss oder Hitze entzündet, werden abbrennen, ohne das Papier zu entzünden.

Der gewöhnliche Phosphor ist nie chemisch rein, er enthält meistens etwas Schwefel, und schon $^1/_{1000}$ desselben nimmt dem Phosphor seine Biegsamkeit, und macht ihn bei gewöhnlicher Temperatur spröde; durch Auflösen des Phosphors in überschüssiger Salpetersäure giebt sich auf Zusatz von wenig salpetersaurem Baryt der Schwefelgehalt durch einen Niederschlag zu erkennen. Fast immer enthält der Phosphor Arsen, welches aus der zur Zersetzung der Knochenasche angewandten Schwefelsäure herrührt; wird ein solcher Phosphor in verdünnter Salpetersäure gelöst, und die Lösung, welche noch phosphorige Säure enthält, abgedampft, so scheidet sich Arsen als ein schwarzes Pulver aus; am sichersten wird der Arsengehalt erkannt durch Auflösen des Phosphors in überschüssiger Salpetersäure, Abdampfen der

Lösung zur Entfernung der Salpetersäure, Lösen in Wasser und Fällen in der Wärme mit Schwefelwasserstoff; lässt man die mit Schwefelwasserstoffgas gesättigte Flüssigkeit 12 Stunden in der Wärme stehen, so scheidet sich das Arsen vollständig als gelbes Schwefelarsen ab. Arsen (und auch wohl Schwefel) soll dem Phosphor durch Schütteln im geschmolzenem Zustande mit einer erwärmten Lösung von doppeltchromsaurem Kali und Schwefelsäure entzogen werden (Wöhler).

Zuweilen soll der Phosphor auch Antimon enthalten, dann fällt mit dem Schwefelarsen das Schwefelantimon nieder.

Der Phosphor hat seinen Namen, wie angegeben, von der Eigenschaft, im Dunkeln zu leuchten, erhalten; diese Erscheinung hat begreiflicherweise die Aufmerksamkeit leicht auf sich gezogen, und zu zahlreichen Untersuchungen über die Ursache des Leuchtens Veranlassung gegeben. Dennoch ist der Gegenstand nicht vollständig erledigt, und man ist nicht entschieden, ob das Leuchten des Phosphors nur durch Verdampfen desselben bedingt ist, also auch bei vollständigem Abschluss der Luft stattfinden kann, oder ob die Lichtentwickelung allein Folge der Oxydation sey, daher nur bei Gegenwart von Sauerstoff erfolgen könne. Berzelius nahm zuerst an, dass die Lichtentwickelung in Folge vom Verdampfen des Phosphors stattfinde, und Marchand[1]) glaubt dies durch weitläufige Versuche vollständig erwiesen zu haben. Wenn man eine Phosphorstange bei gewöhnlicher Temperatur an die Luft bringt, so bildet sich sogleich ein weisser Rauch, und im Dunkeln bemerkt man deutlich, dass dieser Rauch leuchtet; nach Berzelius ist dies dieselbe Erscheinung, welche Schwefel zeigt, wenn man ihn an einem heissen, aber nicht glühenden Ziegelstein streicht. Nach Berzelius und Marchand's Angaben leuchtet der Phosphor beim Verdampfen auch in sauerstofffreien Gasen, in Wasserstoff, und in Stickstoff namentlich, in Kohlensäure u. a. m.; er leuchtet überhaupt in allen Gasen und Dämpfen, wenn diese sich nicht chemisch damit verbinden. Das Leuchten zeigt sich hier in manchen Gasen schon bei sehr niedriger Temperatur, in anderen tritt es erst beim Erhitzen ein. Es dauert fort, so lange noch Phosphor verdampfen kann; bildet sich dagegen auf dem Phosphor eine das Verdampfen hindernde Schicht, oder ist der gegebene Raum mit Phosphordampf schon gesättigt, so hört das Verdampfen und damit das Leuchten auf.

Das Leuchten findet daher leichter statt, wenn man einen Gasstrom über den Phosphor hinleitet, als wenn man den Phosphor in eine Glocke mit Gas bringt.

In einem Strom von reinem Wasserstoffgas leuchtet der Phosphor selbst noch bei — 15° C.; bei plötzlicher Verstärkung des Gasstromes zeigt sich momentan das Leuchten stärker, hört dann aber ganz auf.

In einem Strom von trockener Kohlensäure zeigt er ganz dasselbe Verhalten (Marchand).

In trockener atmosphärischer Luft leuchtet der Phosphor selbst noch bei — 3° C.; hier findet dann aber keine Oxydation mehr statt. In reinem Sauerstoff hört er bekanntlich auf zu leuchten, weil er sich

[1]) Journ. für prakt. Chem. Bd. L, S. 1. — Annal. der Chem. und Pharm. Bd. LXXVI, S. 222. — Pharm. Centralbl. 1850, S. 508. — Jahresber. von Liebig u. Kopp 1850, S. 260.

hier mit einer die Verdampfung hindernden Kruste von oxydirtem Phosphor bedeckt; erhitzt man in diesem Fall den Phosphor so vorsichtig zum Schmelzen, dass er sich noch nicht entzündet, so bemerkt man an seiner Oberfläche eine netzartige zerrissene Decke, welche sich lebhaft hin und her bewegt, und sogleich zeigt sich das Leuchten wieder; so oft dasselbe eintritt, erfolgt auch Bildung von Ozon (nach Marchand, was der Angabe Schönbein's widerspricht). Auch bei sehr niedriger Temperatur, selbst bei — 12° C., leuchtet der Phosphor noch in reinem Sauerstoffgas.

In einer abgeschlossenen Atmosphäre zeigt sich das Leuchten nur vorübergehend, kann aber durch Erhitzen oft wieder hervorgebracht werden. In einer mit Wasserstoff gefüllten und dann zugeschmolzenen Glasröhre leuchtet der Phosphor nur sehr kurze Zeit; und selbst beim Erwärmen bis zum Sieden des Phosphors tritt das Leuchten nicht mehr ein. Auch wenn das eine Ende des Rohrs bis auf — 20° C. abgekühlt oder wenn das ausgezogene Ende des Glasrohrs unter Quecksilber abgebrochen wird, um die zu starke Spannung der Dämpfe zu verhindern, und man alsdann den Phosphor stark erwärmt, zeigt sich das Leuchten nicht mehr (Marchand).

Unter einem stärkeren als dem gewöhnlichen Druck leuchtet der Phosphor weniger leicht; im Wasserstoffgas, in Kohlensäure oder trockener atmosphärischer Luft leuchtet er bei 2 Atmosphärendruck selbst nicht bei + 15° C., bei plötzlicher Aufhebung des verstärkten Drucks zeigt sich vorübergehend leuchtender Dampf (Marchand).

Verschiedene Gase und Dämpfe verhindern, wenn sie auch nur in geringer Menge der Luft, dem Wasserstoff oder der Kohlensäure beigemengt sind, das Leuchten des Phosphors. In einer Atmosphäre von trockener Luft, welche $^1/_{150}$ ihres Volums Aetherdampf oder $^1/_{450}$ schweres Kohlenwasserstoffgas, $^1/_{1820}$ Steinöldampf oder $^1/_{4444}$ Terpentinöldampf enthält, leuchtet Phosphor bei + 19° C. nicht; wird die Menge des fremden Gases vermehrt, so zeigt sich das Leuchten auch bei höherer Temperatur noch nicht (Graham). Durch hinreichende Erhitzung kann aber der Phosphor auch in einer solchen Atmosphäre noch zum Leuchten gebracht werden; bis zum Sieden erhitzt, leuchtet er selbst in reinem Aetherdampf (Marchand).

Ausser den genannten Gasen verhindern noch folgende das Leuchten des Phosphors: Weingeistdampf, schweflige Säure, Eupion, Kreosot und Chlorgas, während Bromdampf, Campher und Chlorwasserstoff das Leuchten nicht verhindern sollen.

Nach Schönbein ist das Leuchten des Phosphors eine die Ozonbildung begleitende Erscheinung, und unter Umständen, wo Ozon sich bildet, findet auch das Leuchten statt, während alle Ursachen, welche die Ozonbildung verhindern, auch das Leuchten vernichten.

Nach den Versuchen von Fischer, besonders aber nach denen von Schrötter[1]) lässt sich als wahrscheinlich annehmen, dass das Leuchten des Phosphors immer nur in Folge von Oxydation sich zeigt, und dass beim Leuchten in anderen Gasen ein geringer Rückstand von Luft die Ursache war; selbst mehrere Versuche von Marchand, na-

---

[1]) Wiener Akad. Bericht IX, S. 414. — Journ. f. prakt. Chem. LVIII, S. 150. — Pharm. Centralbl. 1853, S. 378. — Jahresber. von Liebig u. Kopp 1852, S. 332.

mentlich das Verhalten des Phosphors in einem mit Wasserstoff gefüllten zugeschmolzenen Glasrohr scheinen hierfür zu sprechen.

In der auf 1 Millimeter verdünnten Luft einer Luftpumpenglocke zeigt sich bei Gegenwart von Phosphor 12 bis 15 Minuten nach dem Auspumpen eine die Glocke erfüllende, leuchtende, undurchsichtige Atmosphäre, welche von dem leuchtenden Phosphor ausgeht; nach einigen Secunden zieht sich die leuchtende Atmosphäre um die Phosphorstange zusammen, und verschwindet dann; das Leuchten kann dann selbst durch Erwärmen nicht mehr hervorgebracht werden; lässt man auch nur ein Minimum von Luft eintreten, so zeigt es sich sogleich wieder (Schrötter).

Im Torricelli'schen Vacuum leuchtet der Phosphor nicht, selbst nicht beim Erwärmen. (Nach Marchand soll er darin kurze Zeit leuchten).

In reinem durch Elektrolyse dargestelltem Wasserstoffgas, welches in einer befeuchteten mit Quecksilber abgesperrten Glocke sich befand, leuchtet der Phosphor kurze Zeit; sobald es aufgehört hat, bringt auch Erwärmen auf 80⁰ bis 90⁰ C. es nicht wieder hervor. War das durch galvanische Zerlegung gebildete Wasserstoffgas zuerst über Phosphor geleitet, und dann in Glocken über Wasser gesammelt, so leuchtet Phosphor darin nicht.

In einem Strom von reinem Wasserstoffgas, mochte dieses durch Elektrolyse dargestellt, oder mittelst Zink und Schwefelsäure erhalten, und im letzten Falle durch Behandeln mit Aetzkali und Schwefelsäure gereinigt seyn, leuchtet der Phosphor nur kurze Zeit; ward das Gas aber zuerst über glühende Kupferdrehspähne geleitet, so zeigte sich auch im Anfang kein Leuchten; es tritt aber ein, wenn das Kupfer nicht mehr erhitzt wird. Bei allen diesen Versuchen muss man Kork und Kautschuk durchaus vermeiden, weil sie für Luft nicht ganz undurchdringlich sind, und an ihrer Oberfläche sich daher immer eine sauerstoffhaltige Gasschicht befindet, die das Leuchten bedingt (Schrötter).

An der Luft oxydirt sich der gewöhnliche Phosphor bei mittlerer Temperatur und selbst noch einige Grade unter 0⁰, unter Verbreitung eines knoblauchartigen Geruchs und Bildung weisser Nebel von phosphoriger Säure, welche wie der Phosphor selbst leuchten; hierbei bildet sich gleichzeitig Ozon, dessen Geruch aber wesentlich verschieden ist von dem knoblauchartigen der phosphorigen Säure (s. Bd. V, S. 847). Erfolgt die Oxydation des Phosphors in vollkommen trockener Luft, so bildet sich auf dem Phosphor ein dichter Ueberzug von phosphoriger Säure, welcher die weitere Oxydation verhindert; ist die Luft aber feucht, so ziehen die gebildeten Dämpfe sogleich Wasserdampf an, und zerfliessen; die Oxydation geht dann fort, so lange Sauerstoff vorhanden ist; bei hinreichender Menge von Sauerstoff zerfliesst aller Phosphor zu einer sauren Flüssigkeit (phosphatische Säure s. d.).

Bei der langsamen Oxydation des Phosphors wird natürlich etwas Wärme frei; wenn diese sich ansammeln kann, so schmilzt der Phosphor zuerst, und weil er sich dann rascher oxydirt, erwärmt er sich leicht auf 60⁰ C.; bei dieser Temperatur erfolgt dann die lebhafte Verbrennung mit weisser glänzender Flamme unter starker Licht- und Wärmeentwickelung. Solche Selbstentzündung des Phosphors an der

Luft erfolgt daher leicht, wenn man mehrere Phosphorstückchen auf einander legt, besonders auf einer die Wärme schlecht leitenden Unterlage, wie Baumwolle, trockenes Papier u. dergl., oder wenn man die Oxydation des Phosphors an der Luft beschleunigt durch sehr feine Vertheilung und grosse Berühungsfläche; tröpfelt man z. B. eine Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff auf Papier, so entzündet sich der durch Verdampfung des Lösungsmittels zurückbleibende, im Papier feinvertheilte Phosphor an der Luft rasch.

Wird der Phosphor rasch auf 60° C. erwärmt, indem man ihn mit einem erwärmten Glasstab oder Draht berührt, oder indem man ihn in einer Schale schwach erwärmt, so schmilzt und entzündet er sich sogleich und verbrennt unter Verbreitung eines starken Rauchs. Auch beim Reiben mit rauhen Körpern entzündet er sich leicht. Man bewahrt daher den Phosphor unter Wasser, und hält ihn beim Gebrauch so lange wie möglich unter Wasser, besonders beim Schneiden oder Zerbrechen; zwischen den Fingern kann er sich leicht entzünden; die von brennendem Phosphor hervorgebrachten Brandwunden sind schmerzhaft und gefährlich, und heilen sehr langsam.

Die Oxydation des Phosphors erfolgt oft durch Zerlegung anderer Oxyde; Salpetersäure löst denselben unter Wärmeentwickelung und Bildung von Stickoxydgas; Wasser wird durch Phosphor kaum bei gewöhnlicher Temperatur zerlegt, bei 260° bis 280° C. unter Entwickelung von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoffgas; salpetersaure und chlorsaure Salze bewirken die Entzündung des Phosphors schon beim Reiben oder beim Schlagen, letztere unter heftiger Explosion.

Beim Kochen von wässerigen Alkalien mit Phosphor erfolgt Oxydation desselben unter gleichzeitiger Bildung von Phosphorwasserstoffgas; werden Baryt, Kalk und ähnliche Basen glühend mit Phosphordämpfen in Berührung gebracht, so bilden sich phosphorsaure Salze und Phosphormetalle. Beim Hinüberleiten von Phosphordämpfen über glühende kohlensaure Alkalien erfolgt die Zerlegung der Kohlensäure unter Abscheidung von Kohle.

Der Phosphor reducirt auch manche schweren Metalloxyde auf nassem Wege bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von Metall, zum Theil von Phosphormetall und phosphorsaurem Salz.

Bringt man eine Phosphorstange in ein Glasrohr mit fest eingedrücktem Kupferoxyd, so dass sie die Axe des Cylinders bildet, füllt dann das Rohr mit Wasser, und überlässt es verschlossen sich selbst, so erfolgt im Verlauf mehrerer Wochen eine vollständige Reduction des Kupferoxyds da, wo es mit dem Phosphor in Berührung ist, so dass der Rest der Phosphorstange in einer Kapsel von krystallinischem Kupfer steckt (Wicke).

Umwickelt man eine Phosphorstange mit blankem Kupferdraht, und lässt sie in Berührung mit gelöstem Kupfervitriol in einem verschlossenen Gefäss stehen, so scheiden sich auf dem Kupferdraht nach und nach kleine Octaëder von metallischem Kupfer ab, während sich zugleich etwas Phosphorkupfer bildet (Wöhler [1]).

Wird die Phosphorstange, statt mit Kupfer mit Silberblech bedeckt, in eine mässig concentrirte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd gebracht, so überzieht dieses sich in einigen Wochen mit glänzend kry-

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXIX, S. 126. — Pharm. Centralbl. 1851, S. 751.

stallinischem Silber, während sich auf dem Phosphor eine sehr dünne Schicht von Phosphorsilber bildet. — Wird der Phosphor in gleicher Weise mit Blei in Berührung in eine Lösung von salpetersaurem Bleioxyd gebracht, so erfolgt eine ähnliche Zersetzung wie beim Silbersalz, nur ist die Wirkung äusserst schwach und hört bald auf (Wicke [1]).

Phosphor wirkt schon in der Kälte zersetzend ein auf Aether, Alkohol und Aceton; rascher erfolgt die Einwirkung in der Wärme; hierbei wird die Flüssigkeit zunächst sauer, indem sich, nach Zeise, mehrere Phosphor haltende organische Säuren bilden, ausserdem wahrscheinlich auch noch indifferente phosphorhaltige Verbindungen. Als Producte der Einwirkung des Phosphors auf Aceton nennt Zeise die Phosphacetsäure, die Acephosgensäure und das Phosoxycarbyl; Phosphor in Aether gelöst soll eine Säure, die Phosphätsäure bilden. Diese Körper sind aber nicht untersucht.

Auf trocknende Oele wirkt Phosphor ähnlich wie Schwefel beim Erhitzen zersetzend ein, indem sich theils zähe, theils flüssige Phosphor enthaltende, aber nicht näher untersuchte Producte bilden. Wird 1 Thl. Phosphor mit 4 Thln. Leinöl auf 75° C. erwärmt, so tritt bald eine heftige Reaction ein, es zeigt sich der Geruch von Acrolein, und es bildet sich eine braune lederartige Masse; wird mit dem Erwärmen im Wasserbade fortgefahren, so geräth die Masse ins Sieden, und fängt bei fortschreitender Zersetzung zuletzt wohl an zu brennen. Hört man dagegen mit dem Erwärmen auf, sobald sich die ersten Zeichen der Reaction zwischen Oel und Phosphor zeigen, so bildet sich eine theerartige braunschwarze, bei 60° C. ruhig fliessende Masse, welche nach dem Erkalten lederartig und in Oel unlöslich ist.

Wird 1 Thl. Phosphor mit 8 Thln. Leinöl vorsichtig erwärmt, so erhält man eine dünne theerartige Flüssigkeit, welche Phosphor enthält, aber selbst beim Erwärmen nicht leuchtet; sie lässt sich in der Wärme mit Oel mischen. Beim Kochen der Masse mit Wasser bildet sich eine wässerige Lösung, welche Oleinphosphorsäure enthält, während eine pflasterartige Masse zurückbleibt, die weder in Aether noch in Schwefelkohlenstoff, Chloroform oder flüchtigen Oelen löslich ist.

Wird 1 Thl. Phosphor mit 12 Thln. Mohnöl, Mandelöl oder Nussöl auf 60° bis 80° C. erwärmt, so scheidet sich die Masse schon während des Erwärmens in zwei Theile, ein flüssiges Oel uud eine kautschukartige Masse.

Ricinusöl wird beim Kochen nicht so leicht zersetzt, wie die anderen Oele; es bildet sich dabei eine kautschukartige Substanz (Jonas [2]).

Allotropische Modificationen des Phosphors. Es ist erwähnt, dass der gewöhnliche Phosphor durch verschiedene Einflüsse veranlasst werden kann, neue Eigenschaften anzunehmen, die ihn von dem gewöhnlichen Phosphor wesentlich unterscheiden.

Der im reinsten Zustande farblose wasserklare Phosphor hält sich nur kurze Zeit so, er wird bald gelblich und durchscheinend; nach Napoli entsteht hier schon eine allotropische Modification.

Wird der Phosphor längere Zeit unter Wasser aufbewahrt, so wird er nach und nach ganz undurchsichtig, und überzieht sich mit einer weissen Rinde; diese Umwandlung soll schneller erfolgen, wenn er

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXII, S. 145.
[2]) Archiv d. Pharm. [2] LXX, S. 139. — Pharm. Centralbl. 1852, S. 607.

bei einer Temperatur von etwa 40° C. unter Wasser in einer gut verschlossenen Flasche gehalten wird. Bei Berührung mit einem Eisendraht springt die weisse obere Rinde oft ab, bildet sich aber beim Hinstellen von Neuem. Nach Gmelin's Angabe, die aber anderen Erfahrungen widerspricht, soll der Phosphor nur bei Einwirkung von Tageslicht diese weisse Rinde erhalten, im Dunkeln aber durchsichtigkeit bleiben. Ob der Phosphor, indem er undurchsichtig und weiss wird, nur eine Molecularveränderung erleidet, und dabei von der Oberfläche nach innen zu nach und nach krystallinisch wird, oder ob die Elemente des Wassers an dieser Umwandlung Theil nehmen, darüber sind die Angaben durchaus widersprechend. Ueber Vitriolöl getrockneter weisser Phosphor verwandelt sich durch Umschmelzen bei 50° C. in gewöhnlichen Phosphor ohne allen Gewichtsverlust (H. Rose; Marchand). Der nicht über Vitriolöl getrocknete weisse Phosphor enthält etwas Wasser, Pelouze hält ihn für eine Verbindung von Phosphor mit Hydratwasser, $P + HO$, das specif. Gewicht ist nach ihm 1,515. Am wenigsten wahrscheinlich ist, dass, wie Mulder annimmt, der weisse Phosphor ein Gemenge von einem Phosphoroxyd mit Phosphorwasserstoff ist, welche beide Producte durch Zerlegung von Wasser entstanden, und welche beim Erwärmen unter gegenseitiger Zersetzung wieder Wasser und Phosphor bilden.

Rother Phosphor; Amorpher Phosphor. Am Licht aufbewahrt, wird der Phosphor zuerst gelblich, zuletzt röthlich; diese Veränderung geht schnell im Sonnenlicht und am schnellsten in den violetten Lichtstrahlen vor sich; Phosphor wird daher schnell in weissem Gläsern roth, noch schneller aber in violetten. Diese Veränderung des Phosphors ist unabhängig davon, ob Wasser zugegen ist oder nicht, und findet ebenso bei Zutritt wie bei Abschluss von Luft statt; wird Phosphor in mit reiner Kohlensäure gefüllten geschlossenen Glasröhren dem Sonnenlicht ausgesetzt, so färbt er sich bald roth (Schrötter). Der am Licht gelblich oder roth gefärbte Phosphor lässt sich wieder farblos machen, wenn man ihn mit sehr verdünnter Salpetersäure erhitzt, oder wenn man ihn einige Zeit mit einer concentrirten Lösung von doppeltchromsaurem Kali, der man etwas Schwefelsäure zugesetzt hat, erwärmt (Wöhler); auch beim Erhitzen mit Kalilauge wird der gefärbte Phosphor wieder farblos, besonders bei der Anwendung von in Weingeist gelöstem Kalihydrat (Böttger).

Dieselbe Umwandlung wie durch Licht erleidet der Phosphor durch Wärme; bei Abschluss von Luft und Wasser längere Zeit auf 250° C. etwa erhitzt, verwandelt der Phosphor sich in rothen oder sogenannten amorphen Phosphor.

Schrötter [1]) hat diesen Phosphor als „amorphen" Phosphor bezeichnet, weil er keine krystallinische Textur bemerken konnte; es ist sonst aber kein Beweis geführt, dass dieser Phosphor dem gewöhnlichen gegenüber amorph ist; Durchsichtigkeit, Weichheit sind oft Zeichen eines amorphen Körpers, und wie beim Glas (Réaumur'sches

---

[1]) Wien. Akadem. Bericht I, 1848, S. 130. — Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVIII, S. 247. — Annal. d. Phys. u. Chem. Bd. LXXXI, S. 299. — Journ. f. prakt. Chem. Bd. LI, S. 155. — Pharm. Centralbl. 1851, S. 193. — Annal. de chim. et de phys. [3] XXXIV, p. 406; XXXVIII, p. 131. — Jahresber. von Liebig u. Kopp 1847 u. 1848, S. 336; 1850, S. 261.

Porcellan) und dem weissen Arsenik (glasige und porcellanartige Säure) könnte man eher den gewöhnlichen durchsichtigen als den rothen Phosphor für amorph halten; es ist daher vielleicht besser, diese Modification als rothen Phosphor zu bezeichnen.

Zur Darstellung von rothem Phosphor erhitzt man den gewöhnlichen in einem nicht zu grossen Glaskolben oder in einer Retorte, welche mit einem 30 Zoll langen abwärts gebogenen Rohr, das in Quecksilber taucht, luftdicht verbunden ist. Zum Erhitzen wendet man ein Oelbad an, das wiederum in einem Sandbad steht, damit die Temperatur von 240° bis 260° C. gleichmässig unterhalten wird. Der Phosphor verwandelt sich bei dieser Temperatur bald in eine rothe Masse, und nach 100 stündigem Erhitzen, schneller bei kleinen Mengen, ist die Umwandlung ziemlich vollständig, aber nie ganz vollständig, es bleibt immer noch etwas gewöhnlicher Phosphor beigemengt, der sich beim Reiben leicht entzünden könnte. Um diesen zu entfernen, wird die erkaltete Masse unter Wasser zu einem feinen Pulver zerrieben, welches man längere Zeit in gelinder Wärme der Einwirkung der Luft aussetzt, wobei der gewöhnliche Phosphor sich oxydirt, und dann durch Abwaschen leicht entfernt werden kann. Oder man zieht das zerriebene Pulver mit Schwefelkohlenstoff aus, oder kocht es mit einer Kalilauge von 1,30 specif. Gewicht, wäscht es dann mit verdünnter Salpetersäure und zuletzt mit Wasser aus; diese Lösungsmittel lösen den gewöhnlichen Phosphor leicht, den rothen kaum auf. Auch durch Destillation lässt sich der gewöhnliche Phosphor von der neuen Modification trennen, doch nur unvollständig, weil der Siedpunkt des gewöhnlichen Phosphors der Temperatur sehr nahe liegt, bei welcher der rothe Phosphor sich wieder in diesen verwandelt.

Nach einem ganz ähnlichen Verfahren wie im Kleinen, stellt man den rothen Phosphor auch im Grossen [1]) dar, indem man den Phosphor in einem Gefäss von Glas oder Porcellan auf 260° C. längere Zeit ununterbrochen erhitzt; dieses natürlich absolut luftdicht verschlossene Gefäss befindet sich in einem eisernen Kessel, welcher in einem Sandbad steht, und dieses ist wieder mit einem Metallbad (aus Blei und Zinn) umgeben; aus dem den Phosphor enthaltenden Gefäss geht ein gebogenes, mittelst eines Hahns verschliessbares Rohr unter Quecksilber oder Wasser. Nach längerem Erhitzen wird der rothe Phosphor als eine röthlichbraune, cohärente Masse erhalten, welche spröde, oft metallisch glänzend ist; dieselbe zeigt einen muscheligen Bruch, und auf der Bruchfläche ist sie oft fast eisenschwarz, sie giebt einen rothen Strich; ihre Härte ist zwischen der des Kalkspaths und des Flussspaths. In der rothen Masse ist noch immer, fein vertheilt, etwas gewöhnlicher Phosphor (0,2 bis 0,3 Proc.); diese geringe Menge bewirkt jedoch, dass solcher Phosphor schon beim Reiben, selbst nur mit Holz, oder beim Zerbrechen sich entzündet und dann mit rothem Lichte fortbrennt. Um den gewöhnlichen Phosphor zu entfernen, wird die Masse unter Wasser zerrieben, und in flachen Gefässen von Eisenblech oder Blei zuerst im Wasserbade, dann in einem Chlorcalciumbade, zuletzt im Sandbade erhitzt, so lange sich noch im Dunkeln leuchtende Dämpfe zei-

[1]) London, Journ. of. arts April, 1852, p. 278. — Pharm. Journ. Transact. Bd. XI, p. 369. — Polytechn. Journ. von Dingler, Bd. CXXIV, S. 271.

gen; danach wird die Masse ausgewaschen und getrocknet, und im trockenen Zustande aufbewahrt.

Der rothe Phosphor bildet dunkelrothe Massen von den angegebenen Eigenschaften, oder er wird als ein glanzloses, scharlachrothes bis dunkelcarmoisinrothes, zuweilen fast dunkelbraunes Pulver erhalten, welches beim Erhitzen vorübergehend dunkelviolett wird.

In festen Massen hat es ein specif. Gewicht von 2,1, als Pulver = 1,96 (Schrötter), 2,14 (Brodie); seine specifische Wärme ist nur 0,1698, also merklich geringer, als die des gewöhnlichen Phosphors (Regnault). Der rothe Phosphor ist unlöslich in Alkohol, Aether und Steinöl, und selbst in Schwefelkohlenstoff und Schwefelphosphor; Terpentinöl und andere, erst bei höherer Temperatur siedende Flüssigkeiten lösen ihn in sehr geringer Menge, beim Erkalten scheidet er sich aber nicht ab; es scheint daher, vielleicht in Folge des hohen Siedpunktes der Lösung, eine Umwandlung in gewöhnlichen Phosphor voranzugehen. Kochende Kalilauge löst beim Kochen den rothen Phosphor um so leichter, je concentrirter sie ist, es entwickelt sich hierbei nicht selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas; dabei nimmt der Phosphor vor der Lösung eine braune, oft fast schwarze Farbe an; die Farbenveränderung erleidet er selbst in kalter Kalilauge nach 24 Stunden; möglich, dass dieser dunkle Phosphor identisch ist mit dem Thénard'schen schwarzen.

Der rothe Phosphor unterscheidet sich von dem gewöhnlichen noch dadurch, dass er nicht giftig ist; Gaben von 3 Grm. zeigten bei Hunden keine Wirkung (de Vry).

An der Luft bleibt der rothe Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur, selbst beim Reiben unverändert, er leuchtet daher auch nicht im Dunkeln; erst wenn er bis über 200° C. erhitzt ist, zeigt er ein schwaches Leuchten, welches beim Erkalten sogleich wieder verschwindet. In einer Atmosphäre von Kohlensäure auf 260° C. erhitzt, verwandelt er sich ohne Gewichtsveränderung in gewöhnlichen Phosphor; bei Luftzutritt entzündet er sich in dieser Temperatur.

Chlorgas verbindet sich mit rothem Phosphor schon bei gewöhnlicher Temperatur, unter schwacher Wärmeentwickelung, aber Anfangs ohne Lichtentwickelung, zu Phosphorchlorid; Chlorwasser löst ihn leichter, als gewöhnlichen Phosphor, vielleicht wegen der feineren Vertheilung. Brom löst ihn bei gewöhnlicher Temperatur unter Licht- und Wärmeentwickelung. Jod verbindet sich erst beim Erwärmen damit, aber ohne Lichtentwickelung; und indem die Mischung schmilzt, bildet sich krystallinisches scharlachrothes Jodür und orangefarbenes Jodid. Salpetersäure löst den amorphen Phosphor unter Entwickelung von Stickoxyd, kochende concentrirte Schwefelsäure unter Bildung von schwefliger Säure. Mit Schwefel verbindet er sich noch nicht bei dessen Schmelzpunkt, sondern erst bei 200° bis 230° C. In Wasser gelöste Chromsäure, oder eine wässerige Lösung von doppelt chromsaurem Kali mit Schwefelsäure zeigt keine Einwirkung darauf; aus einem Gemenge von gewöhlichem und amorphem Phosphor löst sie nur den ersten auf, und lässt den letzten fein vertheilt zurück. Mit trockener Chromsäure oder trockenem chromsauren Kali zusammengerieben, entzündet sich der rothe Phosphor, ohne aber zu explodiren. Mit salpetersaurem Kali verbrennt er nicht beim blossen Zusammenreiben, sondern erst beim Erwärmen, aber ohne Geräusch. Mit chlorsaurem Kali

zusammengerieben, verpufft er leicht und heftig. Braunstein damit zerrieben bewirkt Oxydation ohne Lichtentwickelung und Explosion; Bleioxyd bewirkt beim Zusammenreiben wie beim Erwärmen Verbrennung mit schwachem Geräusch; mit Bleisuperoxyd verpufft er beim Zusammenreiben schwach, beim Erwärmen unter heftiger Explosion; Mennige bewirkt beim Reiben wie beim Erwärmen Verbrennung ohne alle Explosion. Durch Zusammenreiben mit Quecksilberoxyd erfolgt die Verbrennung nur an den geriebenen Stellen, beim Erwärmen stellt sich plötzliche Verbrennung aber ohne Explosion ein. Silberoxyd wie Kupferoxyd bewirken beim Erhitzen Verbrennung ohne Explosion. Das Verhalten des rothen Phosphors gegen verschiedene Oxyde lässt erwarten, dass er sich mit Vortheil statt des gewöhnlichen Phosphors zu Zündmassen für Zündhölzer u. s. w. anwenden lässt, wobei die Umstände, dass er nicht giftig ist, dass er bei gewöhnlicher Temperatur nicht verdampft und sich nicht oxydirt, und dass er nicht so brennbar ist wie gewöhnlicher Phosphor, daher weniger Gefahr beim Transport verursacht[1]), ihm wesentliche Vorzüge gegenüber dem anderen Phosphor geben.

Auch mit Zucker und anderen organischen Substanzen lässt sich der rothe Phosphor ohne merkliche Wirkung und ohne Schwierigkeit in allen Verhältnissen mengen.

Es scheint, dass die Gegenwart selbst von nur geringen Mengen Jodphosphor den gewöhnlichen Phosphor leicht in die rothe Modification überführt; man erhält, nach Brodie[2]), durch Erhitzen von Jod mit überschüssigem Phosphor, Jodphosphor gemengt mit rothem Phosphor. Wird Jod mit überschüssigem Phosphor und Schwefelkohlenstoff in einer zugeschmolzenen Glasröhre auf 100° C. erhitzt, so bildet sich eine rothe Masse, welche alles Jod als Jodphosphor, und den überschüssigen Phosphor in der rothen Modification enthält; wird diese Masse mit einer Lösung von kohlensaurem Natron gekocht, so bleibt ein Rückstand, welcher hauptsächlich Phosphor (95 Proc.) enthält. Wird der Rückstand nach dem Trocknen in einer engen Glasröhre vorsichtig erhitzt, so sublimirt er ohne zu schmelzen; das Sublimat gleicht dem sublimirten Arsen; durch Behandeln mit Schwefelkohlenstoff löst sich nur der noch beigemengte Jodphosphor und etwas gewöhlicher Phosphor auf. Die Fähigkeit des Jods, die Umwandlung des Phosphors zu bewirken, zeigt sich noch, wenn man auf 100 Thln. Phosphor nur 3 bis 4 Thle. Jod, und selbst wenn man nur 1 Thl. Jod nimmt. Schmilzt man den Phosphor zuerst in einer Atmosphäre von Kohlensäure, und fügt dann das Jod hinzu, so erfolgt eine lebhafte Einwirkung unter bedeutender Wärmeentwickelung. Man kann auch den Phosphor unter Salzsäure schmelzen und dann Jod hinzusetzen; beim Schmelzen unter Wasser findet die Reaction nicht statt.

Die so dargestellte rothe Phosphormasse ist hart, halbmetallisch glänzend und schwarz, sie giebt aber ein rothes Pulver; ihr specif. Ge-

---

[1]) Nach einer Mittheilung (Buchner's Repert. Neue Folge Bd. I, S. 375) soll jedoch eine ganze Ladung von rothem Phosphor in Brand gerathen seyn. Ein geringer Gehalt an gewöhnlichem Phosphor, der sich an der Luft oder durch schwache Reibung entzündet, kann leicht die Entzündung der ganzen Masse veranlassen, daher ist der Transport ohne Wasser immer gefährlich.

[2]) Chem. Soc. Qu. J. V, S. 289. — Journ. f. prakt. Chem. Bd. LVIII, S. 337. — Jahresber. von Liebig u. Kopp, 1852, S. 329.

wicht ist 2,23; sie löst sich nicht in Schwefelkohlenstoff; von Kalilauge wird sie leichter gelöst, als der Schrötter'sche Phosphor, und von diesem unterscheidet der Phosphor von Brodie sich noch dadurch, dass er manche Metallsalze, wie Kupfervitriol, fällt, dass er beim Erhitzen unverändert überdestillirt, und dabei nicht zu gewöhnlichem Phosphor wird; nach Brodie bildet sich hierbei zuerst vielleicht gewöhnlicher Phosphor, welcher durch Einwirkung des mit überdestillirendem Jodphosphors sogleich wieder modificirt wird. Die Unterschiede von dem rothen Phosphor Schrötter's können durch den Gehalt an Jodphosphor bedingt seyn.

Die Umwandlung des Phosphors durch eine verhältnissmässig sehr geringe Menge Jod (durch 1 Aeq. Jod wurden von 1000 Aeq. Phosphor 395 Aeq. umgeseszt) kann vielleicht so bewirkt werden, dass sich beim Erhitzen zuerst Jodphosphor (PI_2 ?) bildet, dessen Phosphor zum Theil sogleich in die rothe Modification übergeht und sich dann abscheidet; hierbei mag sich ein flüchtiger Jodphosphor bilden, welcher auf weitere Mengen Phosphor umwandelnd einwirkt und mit gleichem Endresultat wie das erste Mal; so kann dann durch öftere Wiederholung desselben Processes nach und nach das wenige Jod grosse Mengen Phosphor in die neue Modification überführen (Brodie). Aehnliche Erscheinungen zeigen sich bei der Einwirkung von Stickoxydgas auf Luft und schweflige Säure, bei der Zerlegung von Oxamid mittelst wenig Oxalsäure u. s. w.

Einen rothen Phosphor [1]) erhält man auch, wenn ein Gemenge von Phosphorjodür (PI_2) und überschüssigem Phosphor durch Behandeln mit Wasser zersetzt wird; der überschüssige Phosphor bleibt dann als rothes Pulver zurück. Leichter stellt man diese Modification dar, wenn Phosphor in Schwefelkohlenstoff mit Zusatz von wenig Jod gelöst wird; nach dem freiwilligen Verdunsten und Behandeln des Rückstandes mit Wasser bleibt der rothe Phosphor zurück, dem man Spuren von gewöhnlichem Phosphor durch Schwefelkohlenstoff entziehen kann. Auch aus einer Auflösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff, welche mehrere Tage dem directen Sonnenlicht ausgesetzt ist, scheidet sich nach und nach rother Phosphor ab (Corenwinder).

Riegel [2]) erhielt beim langsamen Verdunsten einer Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff den Phosphor als flüssige Masse, welche sich im Tageslicht erst im Lauf eines Jahres in rothen Phosphor umwandelte.

Endlich soll es, nach einer kurzen Notiz von Brame [3]), auch einen rothen Phosphor geben, welchen er als krystallisirt bezeichnet.

Ob die auf verschiedene Weise erhaltenen rothen Modificationen des Phosphors identisch sind, lässt sich nach den vorliegenden Untersuchungen nicht beurtheilen, da die Eigenschaften meist nur unvollständig angegeben sind.

Schwarzer Phosphor. Wird geschmolzener Phosphor plötzlich in eiskaltes Wasser gegossen, so ist er nach dem Erstarren oft schwarz; beim Umschmelzen und langsamen Abkühlen wird er wieder zu ge-

---

[1]) Annal. de Chim. et de Phys. [3], T. XXX, p. 242. — Jahresber. von Liebig u. Kopp 1850, S. 272. [2]) Jahrb. f. Pharm. Bd. XXV, S. 351. — [3]) Compt. rend. de l'acad. T. XXXV, p. 728.

wöhnlichem Phosphor (Thénard). Diese Umwandlung des gewöhnlichen Phosphors in schwarzen gelingt nicht immer, es scheint, dass der Phosphor sehr rein und wiederholt destillirt seyn muss.

Verbindungen des Phosphors. Der Phosphor verbindet sich mit vielen Elementen direct, mit anderen nur indirect; er zeigt besonders zu den elektronegativen Metalloiden eine starke Verwandtschaft, verbindet sich aber auch mit anderen Elementen, namentlich mit den Metallen unmittelbar.

Verbindungen des Phosphors: 1) Mit Sauerstoff. Durch directe Vereinigung beider freien Elemente entstehen je nach den vorwaltenden Bedingungen:

Phosphoroxyd: P_2O,
Phosphorige Säure: PO_3,
Phosphorsäure: PO_5.

Ausser diesen drei Oxyden giebt es noch eine Oxydationsstufe des Phosphors, welche nur auf nassem Wege in Berührung mit Basen sich bildet, die

Unterphosphorige Säure: PO,

welche aus freiem Phosphor und Sauerstoff nicht erhalten wird, bis jetzt auch noch nicht im freien Zustande bekannt ist (s. den. Art. Phosphorsäuren).

2) Mit Wasserstoff. Phosphor lässt sich mit freiem Wasserstoffgas nicht vereinigen; diese Verbindung erfolgt beim Zerlegen von Wasser durch freien Phosphor bei höherer Temperatur oder bei Gegenwart von Alkalien, oder bei gegenseitiger Zerlegung des Wassers mit den niedrigeren Oxyden des Phosphors, der unterphosphorigen und der phosphorigen Säure, wobei sich Phosphorsäure und Phosphorwasserstoff bilden. Es giebt drei Verbindungen zwischen Phosphor und Wasserstoff:

festen Phosphorwasserstoff: HP_2,
flüssigen Phosphorwasserstoff: H_2P,
gasförmigen Phosphorwasserstoff: H_3P.

Alle drei Verbindungen sind sehr brennbar, besonders aber die flüssige, welche selbst bei niederer Temperatur sich an der Luft augenblicklich entzündet (s. Phosphorwasserstoffe).

3) Mit Stickstoff. Phosphor verbindet sich nicht mit freiem Stickstoffgas; wird aber die Verbindung von Phosphorperchlorid mit Ammoniak bei Abschluss der Luft geglüht, so bleibt ein Körper, der für sich durch Hitze nicht verändert wird, und der, nach H. Rose, eine Verbindung von Phosphor und Stickstoff ist, nach Gerhardt's Annahme aber auch noch etwas Wasserstoff enthält und, nach ihm, ein amidartiger Körper ist (s. Phospham unter Phosphorstickstoffverbindungen).

4) Mit Kohlenstoff. Bei der Destillation von saurem phosphorsauren Kalk mit Kohle soll sich ein Kohlenstoff-Phosphor bilden; ob jedoch eine solche Verbindung wirklich existirt, ist nicht erwiesen (s. Phosphorkohlenstoff).

5) Mit Chlor. Phosphor verbindet sich sehr leicht und unter

Entwickelung von Licht und Wärme mit Chlorgas; er entzündet sich sogar leichter in diesem Gas als in Sauerstoff. Der Phosphordampf zerlegt auch manche Metallchloride, wobei sich neben Chlorphosphor meist Phosphormetall bildet. Es giebt ein flüssiges Chlorid, und ein festes Perchlorid, von der Zusammensetzung:

Phosphorchlorid: PCl_3,
Phosphorperchlorid: PCl_5 (s. Phosphorchloride).

6) Mit Brom. Der Phosphor verhält sich gegen Brom wie gegen Chlor, nur erfolgt die Vereinigung desselben mit dem flüssigen Brom noch mit grösserer Heftigkeit als bei dem Chlor; die Verbindungen haben analoge Eigenschaften und sind gleich zusammengesetzt wie die Chloride (s. Phosphorbromide).

7) Mit Jod. Auch das Jod verbindet sich leicht, selbst bei niedriger Temperatur, mit dem Phosphor, doch zeigt es hierbei insofern ein anderes Verhalten als das Chlor oder Brom, da sich vorzugsweise oder vielleicht allein zwei Verbindungen bilden:

Phosphorjodür: PI_2,
Phosphorjodid: PI_3 (s. Phosphorjodide).

Ob hierbei auch eine der Phosphorsäure entsprechende Jodverbindung entsteht, ist wenigstens zweifelhaft.

8) Mit Fluor. Bis jetzt ist nur ein der phosphorigen Säure entsperchendes Fluorid des Phosphors dargestellt, und zwar durch Erhitzen von Quecksilber- oder Bleifluorid im Phosphordampf; dass beide Elemente sich direct mit einander verbinden würden, ist nicht zu bezweifeln.

9) Mit Cyan. Ein Cyanid des Phosphors, der phosphorigen Säure analog, bildet sich unter heftiger Explosion beim Erhitzen von Cyanquecksilber mit Phosphor.

10) Mit Schwefel. Der Phosphor verhält sich gegen Schwefel wie gegen Sauerstoff; beide Elemente vereinigen sich beim Erhitzen leicht mit einander, und bilden hier eine der Sauerstoffreihe entsprechende Schwefelreihe:

Phosphorhyposulfür: P_2S,
Phosphorsulfür: PS,
Phosphorsulfid: PS_3,
Phosphorpersulfid: PS_5.

Ausserdem entsteht noch ein Phosphorsupersulfuret von der Zusammensetzung PS_6 oder vielleicht PS_{12} (s. Phosphorsulfurete).

Von einigen dieser Sulfurete giebt es isomere Modificationen, die statt des gewöhnlichen den rothen Phosphor zu enthalten scheinen.

Die Phosphorsulfurete lassen sich leicht durch Erwärmen von gewöhnlichem Phosphor mit Schwefel darstellen: steigt hierbei die Temperatur nicht über 100° C., so bildet sich entweder Phosphorsulfuret oder Phosphorsulfür; oder bei Ueberschuss von Schwefel entsteht Phosphorpersulfuret; das Phosphorsulfid und das Phosphorpersulfid entstehen aber erst bei einer 100° C. merkbar übersteigenden Temperatur, und bei gewöhnlichem Phosphor dann unter heftiger Explosion; bei Anwendung von rothem Phosphor findet wohl Erhitzung, aber keine Explosion statt.

Die Sulfurete sind meist sehr brennbar, grösstentheils Säuren, die mit Sulfobasen Salze bilden.

11) Mit Metallen. Viele Metalle verbinden sich, im Phosphordampf erhitzt, leicht damit zu Phosphormetallen; auch viele Oxyde werden durch Erhitzen mit Phosphor zu Phosphormetall reducirt; das gleiche Product bildet sich oft beim Glühen phosphorsaurer Metalloxyde mit Kohle. Auch auf nassem Wege lassen sich manche Oxyde durch Phosphorwasserstoffgas in Phosphormetalle verwandeln unter gleichzeitiger Bildung von Wasser.

Die Phosphormetalle haben meistens ein metallisches Ansehen, sie sind sehr spröde, und viele leicht schmelzbar; sie lassen sich mit reinen Metallen zusammen schmelzen, und geringe Mengen Phosphormetall machen grössere Mengen von reinem Metall oft spröde. Manche Phosphormetalle werden durch Wasser und wässerige Säuren unter Entwickelung von Phosphorwasserstoffgas zersetzt; manche verlieren beim Glühen ihren Phosphorgehalt mehr oder weniger vollständig, und geben beim Glühen an der Luft phosphorsaure Salze. *Fe.*

Phosphoräther wird gewöhnlich die Lösung von Phosphor in reinem Aether genannt; nach Bucholz soll sich 1 Thl. Phosphor in 80 Thle. absolutem wasserfreien, aber erst in 240 Thle. gewöhnlichem Aether lösen; der gewöhnliche *Aether phosphoratus* wird durch Schütteln von überschüssigem granulirten Phosphor mit Aether (1 Thl. mit 48 Thln.) dargestellt, um eine gesättigte Lösung zu erhalten. Die Flüssigkeit leuchtet bei Gegenwart von Luft im Dunkeln; sie wird sauer; nach Zeise bilden sich hierbei namentlich mehrere organische phosphorhaltende Verbindungen, darunter Säuren. Mit Phosphoräther wird zuweilen auch das phosphorsaure Aethyloxyd bezeichnet (s. unter Phosphorsäure). *Fe.*

Phosphor-Ammoniak. Nach A. Vogel's Angabe sollte Phosphor besonders unter Einfluss von Sonnenlicht Ammoniakgas absorbiren, und damit ein bräunlich schwarzes, später gelblich werdendes Pulver bilden. Nach Bineau lässt sich trockener Phosphor in reinem Ammoniakgas selbst sublimiren, er färbt sich kaum etwas dunkler, aber ohne Absorption von Ammoniak. L. Gmelin vermuthet, dass bei Gegenwart von Wasser sich vielleicht zuerst Phosphoroxyd bilde, welches dann Ammoniakgas absorbire. *Fe.*

Phosphor-Arsen s. bei Phosphormetallen.

Phosphorbromide. Phosphor verbindet sich mit Brom schon bei gewöhnlicher Temperatur direct unter Licht- und Wärmeentwickelung; kleine Stückchen Phosphor in Brom geworfen, bringen sogar eine gefährliche Explosion hervor. Es sind zwei Phosphorbromide bekannt, das eine flüssige entspricht der phosphorigen Säure, das andere feste der Phosphorsäure; das erstere entsteht bei Ueberschuss von Phosphor, das letztere bei Gegenwart von hinreichendem Brom.

Phosphorbromid.

Phosphorbromür. Phosphorsuperbromür. Dreifach-Bromphosphor. Diese flüssige Verbindung ist von Löwig dargestellt, ihre Zusammensetzung ist PBr_3. Sie bildet sich direct durch

Vereinigung der Elemente, wie auch beim Zerlegen von Metallbromiden mittelst Phosphor.

Zur Darstellung von Phosphorbromid trägt man kleine Stückchen Phosphor von höchstens 1/4 Gran Gewicht allmälig in kalt gehaltenes trockenes Brom ein, bis eine farblose Flüssigkeit entstanden ist. Oder man leitet Phosphordampf über erhitztes Bromquecksilber, und kühlt das Product gut ab (Löwig).

Gefahrlos und einfach lässt die Verbindung sich darstellen, wenn man in einer Flasche, deren Boden mit Brom bedeckt ist, eine unten zugeschmolzene Glasröhre mit trockenem Phosphor aufrecht hinstellt, und das Ganze sich selbst überlässt. Durch Verflüchtigung des Broms bildet sich hier allmälig der Bromphosphor. Das so erhaltene Bromid enthält noch Superbromid, und muss deshalb einige Tage mit Phosphor digerirt werden. Um die auf eine oder die andere Weise erhaltene Flüssigkeit frei von gelöstem Phosphor zu erhalten, wird sie destillirt.

Das Phosphorbromid ist eine farblose Flüssigkeit von 2,925 specif. Gewicht, sie ist noch bei — 12 C. flüssig, hat einen stechenden Geruch; an gewöhlicher Luft raucht sie, in schlecht verschlossenen Gefässen färbt sie sich gelb; auf die Haut gebracht macht das Phosphorbromid einen orangefarbenen Fleck, welcher bei feuchter Haut bald verschwindet; auch Papier wird dadurch gelb gefärbt, beim Erwärmen selbst geschwärzt. — Das Phosphorbromid löst Phosphor auf. — In Berührung mit Wasser wird es zersetzt in Bromwasserstoffsäure und phosphorige Säure; Chlor zerlegt es unter Bildung von Phosphorchlorid.

Das Phosphorbromid verbindet sich mit Ammoniak zu $PBr_3 + 5NH_3$ (H. Rose). Diese Verbindung bildet sich, wenn Ammoniakgas langsam in stark abgekühltes Phosphorbromid geleitet wird; ohne diese Vorsicht tritt in Folge der starken Wärmeentwickelung sogleich Zersetzung ein. Das Phosphorbromid-Ammoniak ist ein weisses Pulver, welches sich, wenn es bei Abschluss der Luft erhitzt wird, zersetzt in Phosphorstickstoff, Phosphordampf, in Bromammonium, Ammoniak und Wasserstoffgas (Rose). Durch Einwirkung von Wasser zersetzt es sich, und bildet phosphorigsaures Ammoniak und Bromammonium.

Phosphorperbromid.

Phosphorbromid. Phosphorsuperbromid. Fünffach-Bromphosphor. Das der Phosphorsäure entsprechende feste Bromid ist PBr_5. Es bildet sich direct bei Einwirkung von Brom auf Phosphor, wie beim Zerlegen von Jodphosphor durch Brom, und beim Behandeln von Phosphorbromid mit Brom.

Am leichtesten wird es durch Behandeln des Phosphorbromids mit überschüssigem Brom dargestellt. Es ist ein citronengelber fester Körper, welcher beim Erhitzen zu einer rothen Flüssigkeit schmilzt, die beim Erkalten rhomboidale Krystalle des Superbromids giebt; bei stärkerem Erhitzen verflüchtigt es sich unzersetzt in rothen Dämpfen, welche ein Sublimat von citronengelben Nadeln geben. An feuchter Luft raucht es; in einem Strom trockener Luft auf 100° C. erhitzt, zerfällt es in Brom und Phosphorbromid. Durch Einwirkung von trockenem Schwefelwasserstoffgas wird es zersetzt, und es bildet sich eine schwere Flüssigkeit von der Zusammensetzung $3PBr_3 + PS_3$, welche bei 200° C.

ohne Zersetzung siedet, von der es aber zweifelhaft bleibt, ob sie eine wirkliche Verbindung ist, oder nur ein Gemenge zweier Substanzen von gleichem oder nahezu gleichem Siedpunkt (Gladstone). In Phosphorwasserstoffgas wird das Phosphorperbromid zuerst flüssig, indem sich neben Bromwasserstoff Phosphorbromid bildet; bei fortgesetzter Einwirkung des Phosphorwasserstoffgases wird dem Bromid alles Brom entzogen, und der Phosphor als solcher abgeschieden. Gegen Wasser verhält das Phosphorperbromid sich ähnlich dem Phosphorperchlorid, durch überschüssiges Wasser wird es zerlegt in Phosphorsäure und Bromwasserstoff; lässt man das Wasser in geringer Menge und allmälig einwirken, so entsteht zuerst neben etwas Bromwasserstoff eine dem Phosphoroxychlorid entsprechende Bromverbindung, das

Phosphoroxybromid.

Die Verbindung ist zuerst von Gladstone[1]) dargestellt; ihre Zusammensetznng ist: $P \left\{ \begin{matrix} O_2 \\ Br_3 \end{matrix} \right\}$ oder $3\,PBr_5 + 2\,PO_5$. Man erhält diesen Körper, wenn man Phosphorperbromid an feuchter Luft zerfliessen lässt, die röthlichgelbe Flüssigkeit zum Verjagen des gebildeten Bromwasserstoffs erhitzt, und dann bei 180° C. destillirt; es geht hierbei ein dicker Rauch über, welcher sich in der Vorlage zu einer Flüssigkeit verdichtet. Das Phosphoroxybromid sinkt im Wasser zu Boden, sein Siedepunkt liegt zwischen 170° bis 200° C., näher ist er nicht bestimmt; es ist löslich in Aether, in Terpentinöl und in kalter concentrirter Schwefelsäure; aus letzterer Lösung wird es durch Wasser abgeschieden; durch Wasser wird es langsam zersetzt in Phosphorsäure und Bromwasserstoff, Salpetersäure oxydirt den Phosphor und scheidet das Brom ab.

Ein fester krystallisirter Körper ebenfalls von der Zusammensetzung $P \left\{ \begin{matrix} O_2 \\ Br_3 \end{matrix} \right\}$, soll sich zuweilen unter nicht näher ermittelten Umständen bilden bei der Destillation von Phosphorperbromid oder Phosphoroxybromid, oder wenn Phosphorperbromid in unvollkommen verschlossenen Gefässen einige Zeit stehen bleibt; es schmilzt bei mässiger Hitze, und erstarrt dann nach dem Erkalten nicht mehr. *Fe.*

Phosphorchloride. Der Phosphor verbindet sich leicht und direct mit Chlorgas, selbst noch bei 0° C., und wirkt auch auf manche Metallchloride, ähnlich wie auf Metalloxyde, zersetzend ein, dabei Phosphorchloride bildend. Bei der directen Einwirkung von Chlor auf Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt die Verbindung unter Wärmeentwickelung mit blass grünlichem Lichte. Wir kennen zwei Phosphorchloride, eine der phosphorigen Säure entsprechende flüssige, und eine der Phosphorsäure entsprechende feste Verbindung.

Phosphorchlorid.

Phosphorchlorür; Phosphorsuperchlorür; Chlorphosphor im Minimum; Dreifach-Chlorphosphor. Die Zusammensetzung dieser Verbindung ist PCl_3. Sie entsteht bei Einwirkung von

[1]) Philosoph. Magaz. [3] XXXV, p. 345. — Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLIX, S. 40.

Phosphor auf manche Metallchloride, Quecksilberchlorür und Quecksilberchlorid, Eisenchlorid, Kupferchlorid (nicht auf Bleichlorid). Man bringt in ein langes, an einem Ende zugeschmolzenes Glasrohr zuerst trockenen Phosphor und darüber Stücke von Quecksilberchlorür, erhitzt dieses zuerst, lässt dann langsam die Phosphordämpfe über das Metallchlorid streichen und leitet die Dämpfe in einen Kühlapparat, um das Phosphorchlorid zu verdichten. Das Destillat wird durch Rectification gereinigt.

Leichter lässt sich das Präparat aus Chlor und Phosphor darstellen; man bringt trockene Phosphorstangen in eine tubulirte Retorte, welche einerseits luftdicht mit einer gut abgekühlten Vorlage in Verbindung steht, und von der anderen Seite durch den Tubulus mit trockenem Chlorgas gefüllt werden kann. Der Boden der Retorte, welche den Phosphor aufnehmen soll, ist mit Sand bedeckt, damit sie nicht so leicht zerspringt. Man leitet nun zuerst Chlorgas durch die Retorte, um alle Luft auszutreiben, und erhitzt dann den Phosphor vorsichtig bei langsamem Hinzuleiten des Chlors, so dass dieses Gas immer mit einem Ueberschuss von Phosphor in Berührung kommt. Hierbei bildet sich unter schwacher Licht- und Wärmeentwickelung das Phosphorchlorid, welches überdestillirt und sich als flüssiges Product in der Vorlage sammelt. Das Destillat enthält, wenn der Phosphor zu stark erhitzt war, leicht freien Phosphor; es wird dann durch langsame Rectification gereinigt. War überschüssiges Chlor angewandt, so enthält es Phosphorperchlorid, es ist dann mit einem Zusatz von Phosphor einige Tage zu digeriren und darauf zu rectificiren.

Das Phosphorchlorid ist eine wasserhelle dünne Flüssigkeit von 1,61 (nach Pierre) 1,45 (nach Davy) specif. Gewicht, siedet bei 78° bis 78,5°C. (Dumas, Pierre, Andrews) bei mittlerem Drucke von 751 bis 767 Millimeter; die latente Wärme für die Gewichtseinheit beträgt 51,4 (Pierre); der Dampf hat ein specif. Gewicht von 4,79. Demnach haben 1 Vol. Phosphorgas und 6 Vol. Chlor 4 Vol. Phosphorchlorid gegeben. Das Chlorid röthet ganz trockenes Lackmuspapier nicht. Es löst Phosphor auf, welcher sich beim Stehen an der Luft schnell als rother Phosphor wieder abscheidet. In der Weingeistflamme erhitzt, lässt es sich entzünden, und brennt dann mit heller Phosphorflamme. An wasserhaltender Luft bildet das Phosphorchlorid dicke, weisse Nebel in Folge von Zersetzung, es riecht dann nach Salzsäure und röthet stark Lackmus; in Wasser gebracht, sinkt es darin zu Boden, und zerlegt sich damit in Salzsäure und phosphorige Säure (Darstellungsmethode von phosphoriger Säure). Das Chlorid wird durch Schwefelwasserstoff und Phosphorwasserstoff leicht zersetzt unter Bildung von Salzsäure und Phosphorsulfid, oder Salzsäure und gelbem Phosphor, der sich am Lichte schnell röthet. Bei Einwirkung von starker Salpetersäure oder salpetriger Säure auf Phosphorchlorid erfolgt die Zerlegung unter heftiger Explosion (Persoz und Bloch[1]). Kalium verbrennt im Dampfe von Phosphorchlorid mit lebhaftem Glanze, glühende Eisenfeile zerlegt ihn unter Bildung von Eisenchlorid und Phosphoreisen.

Lässt man Ammoniakgas bei gewöhnlicher Temperatur auf Phosphorchlorid einwirken, so verbinden sich beide unter starker Erhitzung, in Folge deren sogleich Zersetzung eintritt, wobei sich Salmiak,

---

[1]) Compt. rend. de l'acad. T. XXVIII, p. 86.

Phosphor und Phosphorstickstoff bilden. Lässt man das Ammoniakgas langsam zu dem in einer Kältemischung gehaltenen Phosphorchlorid hinzutreten, so bildet sich eine farblose Verbindung von Phosphorchlorid mit Ammoniak, $5\,NH_3 . PCl_3$ (Rose) oder $4\,NH_3 . PCl_3$ (Persoz). Diese Verbindung löst sich langsam, aber vollständig in kaltem Wasser; Platinchlorid fällt aus der Lösung nur einen Theil des absorbirten Ammoniaks, danach ist es also eine eigenthümliche Verbindung oder vielleicht ein Gemenge von verschiedenen Verbindungen. In der Hitze zerlegt der Körper sich schnell, langsam auch schon in der Kälte; in trockener Kohlensäure geglüht, zersetzt er sich in Salmiak, Ammoniak, Wasserstoff und Phosphor, während der sogenannte Phosphorstickstoff zurückbleibt; wird die Ammoniakverbindung an der Luft erhitzt, so bilden sich die gleichen Producte und es bleibt durch rothen Phosphor bräunlich gefärbter Phosphorstickstoff zurück. Mit starker Salzsäure befeuchtet, löst sich das Phosphorchlorid-Ammoniak in Wasser und zerfällt dann schnell unter Bildung von Salmiak und phosphoriger Säure. Erwärmte Salpetersäure löst es langsam unter Entwickelung von Stickoxydgas und Bildung von Salzsäure und Phosphorsäure. Auch erwärmte Schwefelsäure löst es unter Entwickelung von Salzsäuregas. Schmelzendes Kalihydrat zerlegt es unter Feuererscheinung, und unter Ammoniakentbindung, und es bleibt ein Rückstand von Chlorkalium und phosphorsaurem Kali. Aehnlich wie das Kalihydrat verhält sich schmelzendes kohlensaures Kali. Mit einer Lösung von reinem oder kohlensaurem Kali gekocht, zerfällt es in kohlensaures Ammoniak, Chlorkalium und phosphorigsaures Kali.

Phosphorperchlorid.

Phosphorsuperchlorid; Fünffach-Chlorphosphor; Phosphorchlorid; Chlorphosphor im Maximum; fester Chlorphosphor. Formel: PCl_5. Er bildet sich bei Einwirkung von überschüssigem Chlor auf Phosphor oder auf Phosphorchlorür. Zur Darstellung desselben lässt man trockenes Chlorgas in einem starken Strome in eine grosse Retorte oder in eine Woulff'sche Flasche treten, welche den Phosphor enthält; da Anfangs in Folge der starken Chlorabsorption Erhitzung entsteht, so kühlt man etwas ab, damit nicht das sich bildende flüssige Chlorür überdestillirt; wenn später die Aufnahme von Chlorgas langsamer vor sich geht, so unterstützt man die Reaction durch gelindes Erwärmen, bis endlich auch bei fortgesetzter Einwirkung kein Chlor mehr aufgenommen wird.

Zweckmässiger bereitet man das Phosphorperchlorid durch Einleiten von trockenem Chlorgas in flüssigen dreifach Chlorphosphor. In beiden Fällen ist es schwierig, die letzte Spur des Chlorids in Perchlorid umzuwandeln, da die Masse erstarrt und dadurch das eingeschlossene Chlorid sich der weiteren Einwirkung des Chlors entzieht. Auch der amorphe, pulverige Phosphor ist zweckmässig zur Darstelluug des Perchlorids zu verwenden. Wenn man ihn in eine weite Glasröhre oder auf dem Boden einer weiten Flasche vertheilt und Chlor darüber leitet, erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur die Bildung von festem Superchlorid unter Feuererscheinung, ohne dass der Phosphor zuerst durch Bildung des Chlorids flüssig wird.

Wird Schwefelkohlenstoff mit Chlorgas gesättigt, so bildet sich beim Hinzubringen von gewöhnlichem Phosphor sogleich Phosphorper-

chlorid unter Feuererscheinung. Wird dagegen eine Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff mit Chlorgas gesättigt, so scheidet sich beim Abkühlen das Perchlorid in Krystallen ab (Corenwinder).

Das Phosphorperchlorid, wie es durch Sättigen von Phosphor oder Phosphorchlorür mit Chlor erhalten wird, enthält meistens noch etwas Chlorid beigemengt, um es hiervon zu befreien, wird es in einem Strome von Chlorgas destillirt.

Das Phosphorperchlorid ist eine bald lockere, bald dichtere schneeweisse Masse; durch Schmelzen kann es in Säulen krystallisirt erhalten werden (Davy); aus der Auflösung in saurem schwefligsauren Phosphorperchlorid wird es beim ruhigen Stehen in durchsichtigen quadratischen Tafeln erhalten (Kremers). Es sublimirt schon unter 100° C. ohne zu schmelzen; unter einem verstärkten Druck schmilzt es bei 148° C., und siedet unter diesem Druck bei wenig erhöhter Temperatur. Es brennt in einer Lichtflamme. Das specif. Gewicht des Dampfes ist, nach Mitscherlich, 4,85, nach einer bei 185° C. vorgenommenen Bestimmung; Cahours hat nun gezeigt, dass das specif. Gewicht nach der Temperatur ein sehr verschiedenes ist; er fand es:

bei 182° C.	= 5,078	bei 274° C.	= 3,84
„ 190°	= 4,987	„ 288°	= 3,67
„ 200°	= 4,851	„ 300°	= 3,654
„ 230°	= 4,302	„ 327°	= 3,656
„ 250°	= 3,991	„ 336°	= 3,656

Diese specif. Gewichte entsprechen Condensationen von 1 Vol. Phosphor und 10 Vol. Chlor bei niederer Temperatur auf 6 Vol. (berechnet $\frac{28,782}{6} = 4,797$), und bei hoher Temperatur auf 8 Vol. (berechnet $\frac{28,782}{8} = 3,597$). Da diese Verdichtungsverhältnisse nicht gewöhnliche sind, so lässt sich annehmen, dass 1 Vol. Phosphorchloridgas (specif. Gewicht = 4,76) sich mit 1 Vol. Chlorgas (specif. Gewicht 2,45) zu $1^1/_2$ oder zu 2 Vol. Phosphorperchloriddampf vereinigt habe, dessen specif. Gewicht daher $\frac{27,21}{3} = 4,81$, oder $\frac{7,21}{2} = 3,60$ sey (Cahours[1]).

Verwandlungen des Phosphorperchlorids. 1) Mit Sauerstoffgas gemengt durch ein glühendes Rohr geleitet, verbrennt es zu Phosphorsäure unter Freiwerden von Chlorgas.

2) An feuchter Luft raucht es in Folge der Bildung von Salzsäure; in einer schlecht verkorkten Flasche verwandelt es sich durch die Feuchtigkeit der Luft zuerst in Salzsäure und Phosphoroxychlorid, $P\left\{\begin{matrix}O_2\\ Cl_3\end{matrix}\right\}$ (s. unten), mit mehr Wasser zerfällt es leicht und unter heftiger Erwärmung in Salzsäure und Phosphorsäure.

3) Beim Zusammenbringen von Phosphorperchlorid mit wenig Phosphorwasserstoffgas bildet sich Salzsäure und phosphorige

---

[1]) Annal. de chim. et phys. [3] T. XX, p. 369. — Journal f. prakt. Chemie, Bd. XLI, S. 368. — Pharm. Centralbl. 1847, S. 618. — Jahresber. von Liebig u. Kopp. 1847 u. 1848, S. 363.

Säure, bei Anwendung von mehr Phosphorwasserstoffgas scheidet sich neben Salzsäure Phosphor ab.

4) Schwefelwasserstoff zersetzt das Phosphorperchlorid unter Bildung von Salzsäure und Phosphorsulfochlorid, $P\left\{\begin{matrix}S_2\\ Cl_3\end{matrix}\right\}$ (s. unten).

5) Schwefel mit Phosphorperchlorid zusammengeschmolzen, erzeugt eine flüssige Verbindung, das Schwefelphosphorchlorid (s. unten).

6) Salpetrige Säure zerlegt das Phosphorperchlorid, indem wasserfreie Phosphorsäure und eine complicirte Verbindung aus Chlor, Stickstoff und Sauerstoff entsteht; auch concentrirte Salpetersäure bildet neben Phosphorsäure einen Chlor, Stickstoff und Sauerstoff enthaltenden Körper (Persoz und Bloch[1]).

7) Kalium verbrennt, wenn es in dem Dampf des Phosphorperchlorids erhitzt wird, mit lebhaftem Lichte; durch glühende Metalloxyde wird es zerlegt unter Bildung von Metallchlorid und phosphorsaurem Metalloxyd.

8) Ammoniakgas wird von stark erkältetem Phosphorperchlorid kaum absorbirt; bei nicht sehr niedriger oder bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt rasche Absorption des Gases unter starker Erhitzung; das Chlorid ist jedoch schwierig vollständig mit Ammoniak zu sättigen; um dies zu erreichen, ist es nöthig die Masse zuweilen zu zerreiben und von Neuem mit Ammoniakgas zu behandeln. Es ist zweifelhaft, ob zuerst einfach eine Verbindung zwischen Phosphorperchlorid und Ammoniak stattfindet ($PCl_5 + 5 NH_3$, H. Rose), oder ob sogleich schon beim Zusammentreffen des Chlorids mit Ammoniak Zersetzung erfolgt. Diese scheint wenigstens bald einzutreten, und es bilden sich hier unter verschiedenen Umständen verschiedenartige Producte, meistens von indifferenter Natur. Lässt man die mit Ammoniak gesättigte alkalische Flüssigkeit stehen, so wird sie nach einiger Zeit sauer. Schnell erfolgt die Zersetzung beim Auswaschen oder Auskochen mit Wasser, welches Salmiak auszieht, ohne alle Beimengung von phosphorsaurem Salz; aber es ist schwierig, selbst durch längeres Auswaschen, allen Salmiak vollständig zu entfernen, entweder, weil er in der Masse in einer Verbindung enthalten ist, welche erst durch Wasser zerlegt wird, oder weil er sich überhaupt erst bei Einwirkung von Wasser bildet. Der beim Auswaschen mit Wasser bleibende, pulverige, chlorfreie Rückstand ist, nach Liebig und Wöhler, eine Verbindung von Phosphorstickstoff mit Wasser, ein Phosphorstickstoffhydrat; Gerhardt nennt diesen Körper Phosphamid, weil er sich nach seinen Angaben in seinem Verhalten als ein Amid der Phosphorsäure zeigt. Durch Erhitzen wird das Phosphamid zerlegt; indem hierbei Ammoniak sich abscheidet, bildet sich ein Biphosphamid.

Das Phosphamid entsteht aus dem Phosphorperchlorid-Ammoniak nur bei Einwirkung von Wasser, dessen Elemente an der Bildung dieser sauerstoffhaltenden Verbindung Theil nehmen (Gerhardt).

Wird die durch Ammoniak aus Phosphorperchlorid erhaltene Masse mit concentrirter Salzsäure befeuchtet, so findet eine heftige Erhitzung statt, und die Masse löst sich jetzt in Wasser vollständig auf mit Zurücklassung von wenigen Flocken von Phosphor.

---

[1]) Compt. rend. de l'acad. T. XXVIII, p. 86.

Wird das vollkommen trockene Phosphorperchlorid-Ammoniak bei Abschluss von Luft und Feuchtigkeit geglüht, so bleibt ein nicht flüchtiger Rückstand, welchen H. Rose, Wöhler und Liebig als Phosphorstickstoff bezeichnen. Gerhardt nennt ihn Phospham.

Endlich bildet sich bei der Einwirkung von Ammoniak oder Salmiak in der Hitze auf Phosphorperchlorid auch ein Körper, welcher neben Phosphor und Stickstoff noch Chlor enthält, der Chlorphosphorstickstoff, durch dessen weitere Zersetzung zwei Verbindungen, die Bistickstoffphosphorsäure und die Stickstoffphosphorsäure erhalten werden.

Die genannten verschiedenen Producte sind theils von H. Rose, theils von Wöhler und Liebig und von Gerhardt untersucht, wobei der letztere Chemiker von den früheren wesentlich abweichende Resultate erhalten hat. Die zum Theil sich widersprechenden Angaben, besonders von Rose und Gerhardt, lassen sich nur erklären durch die Annahme, dass beide verschiedene Substanzen untersucht haben, und es ist nicht unwahrscheinlich, dass bei den angegebenen Reactionen hauptsächlich Gemenge von verschiedenen Verbindungen erhalten werden, welche sich bei der indifferenten Natur derselben nicht trennen lassen.

Auch Gladstone hat zuletzt einzelne der hierher gehörigen Producte untersucht, aber der Entscheidung über die Natur und Zusammensetzung der Körper sind wir auch dadurch nicht näher gekommen. Nur durch die sorgfältigsten Untersuchungen dieser indifferenten und doch veränderlichen, jedenfalls interessanten Substanzen, nicht durch theoretische Speculationen, ist das Ziel zu erreichen (s. die verschiedenen genannten Zersetzungsproducte unter Phosphorstickstoffverbindungen).

Bei der Einwirkung von Phosphorperchlorid auf organische Körper zeigen diese ein verschiedenes Verhalten; auf Kohlenwasserstoffe scheint es nicht zu reagiren, andere Körper, wie Bittermandelöl, Fuselöl, flüchtige Säuren u. s. w. werden dadurch zersetzt, indem sich einerseits Phosphoroxychlorid und andererseits eine Chlorverbindung der organischen Körper bildet (Cahours).

$$PCl_5 + \underbrace{C_{14}H_6O_2}_{\text{Benzoylwasserstoff}} = \underbrace{C_{14}H_6Cl_2}_{\text{Chlorbenzol}} + \underbrace{P\begin{Bmatrix}O_2\\Cl_3\end{Bmatrix}}_{\text{Phosphoroxychlorid.}}$$

$$PCl_5 + \underbrace{HO.C_{14}H_5O_3}_{\text{Benzoësäure}} = \underbrace{C_{14}H_5O_2Cl}_{\text{Chlorbenzoyl}} + \underbrace{P\begin{Bmatrix}O_2\\Cl_3\end{Bmatrix}}_{\text{Phosphoroxychlorid.}} + HCl.$$

Verbindungen des Phosphorperchlorids. Das Phosphorperchlorid verbindet sich mit manchen Sauerstoffsäuren zu Doppelverbindungen, welche zum Theil von Kremers[1]), hauptsächlich von Persoz und Bloch[2]) dargestellt, aber nur kurz beschrieben sind.

Phosphorperchlorid und arsenige Säure vereinigen sich zu einer bei

---

[1]) Annal. d. Chem u. Pharm. Bd. LXX, S. 279. — Pharm. Centralbl. 1849, S. 695. — Jahresber. von Liebig u. Kopp, 1849, S. 245.

[2]) Comp. rend. de l'acad. T. XXVIII, p. 86 et 389. — Pharm. Centralbl. 1849, S. 217. — Jahresber. von Liebig u. Kopp, 1849, S. 244.

110° C. kochenden Verbindung; bei der Einwirkung von Chlorid auf Realgar ($As S_2$) bildet sich ein flüssiger, bei 85° C. siedender Körper.

Wird dampfförmiges Phosphorperchlorid zu wasserfreier Phosphorsäure geleitet, so entsteht eine farblose Flüssigkeit, deren Zusammensetzung $P Cl_5 + P O_5$ ist (Persoz und Bloch); wahrscheinlich ist diese Verbindung das Phosphoroxychlorid $P \left\{ \begin{matrix} O_2 \\ Cl_3 \end{matrix} \right\}$ (Gerhardt), welches seiner Zusammensetzung nach auch als $3 P Cl_5 + 2 P O_5$ angesehen werden könnte.

Trockene schweflige Säure wird vom Phosphorperchlorid unter starker Wärmeentwickclung absorbirt, und es bildet sich eine Verbindung von 1 Aeq. Phosphorperchlorid mit 2 Aeq. schwefliger Säure, $P Cl_5 + 2 S O_2$; es ist eine weisse (Persoz und Bloch), oder grünliche (nach Kremers) flüchtige Flüssigkeit, welche durch Destillation unter Verlust von wenig schwefliger Säure rein erhalten wird. Sie ist dann wasserhell, von 1,667 specif. Gewichte bei 14° C.; reizt die Augen, wie die Respirationsorgane stark, bricht das Licht stärker, selbst als Schwefelkohlenstoff, und siedet bei 100° C. Dieser Körper löst Phosphorperchlorid, welches beim längeren Stehen sich krystallinisch abscheidet, auch Jod mit rother Farbe, und zieht begierig Feuchtigkeit aus der Luft an. Mit Wasser zusammengebracht, sinkt er darin zu Boden und zerlegt sich dann allmälig in schweflige Säure, Salzsäure und Phosphorsäure. Die Verbindung absorbirt Ammoniak unter Bildung von Salmiak, schwefligsaurem Ammoniak und einem weissen Pulver, welches derselbe Körper zu seyn scheint, welcher durch Einwirkung von Ammoniak auf Phosphorchlorid entsteht.

Das schwefligsaure Phosphorperchlorid ($P Cl_5 + 2 S O_2$) absorbirt bei längerem Hindurchleiten des trockenen Gases noch 1 Aeq. schwefliger Säure, und es bildet sich $P Cl_5 + 3 S O_2$, eine Flüssigkeit, welche der vorigen ähnlich ist, jedoch das Licht weniger stark bricht als diese und ein geringeres specifisches Gewicht hat.

Mit Schwefelsäure vereinigt sich das Phosphorperchlorid in zwei Verhältnissen. Leitet man letzteres in Dampfform über erwärmtes schwefelsaures Quecksilberoxyd, so bildet sich eine Flüssigkeit, welche 1 Aeq. Schwefelsäure auf 1 Aeq. Phosphorperchlorid enthält $= P Cl_5 . S O_3$. — Lässt man Phosphorperchlorid auf wasserfreie Schwefelsäure einwirken, so bildet sich eine Flüssigkeit, welche 2 Aeq. Schwefelsäure auf 1 Aeq. Phosphorperchlorid enthält $= P Cl_5 . 2 S O_3$. Beide Flüssigkeiten sind flüchtig, sie haben einen constanten Siedepunkt, durch Wasser werden sie zerlegt, indem Salzsäure, Phosphorsäure und Schwefelsäure entstehen.

Mit Wolframsäure bildet das Phosphorperchlorid eine Verbindung von der Zusammensetzung: $P Cl_5 + Wo O_3$; dieser Körper ist noch bei 0° C. flüssig; in einer Mischung von Schnee und Kochsalz abgekühlt, krystallisirt er in Blättchen; er siedet bei 95° C.

Abkömmlinge der Phosphorchloride.

Phosphoroxychlorid.

Phosphoroxysuperchlorid; Phosphoroxychlorür, Chlorphosphorsäure; Phosphoracisuperchlorid.

Diese Verbindung ist von Wurtz[1]) entdeckt; sie hat die Zusam-

[1]) Compt. rend. de l'acad. XXXIV, p. 288. — Annal. de chim. et de phys. [3]

mensetzung: $P\left\{\begin{matrix} O_2 \\ Cl_3 \end{matrix}\right\}$, und ist demnach eine Phosphorsäure, in welcher 3 Aeq. Sauerstoff durch Chlor ersetzt sind; Berzelius sieht sie an als eine Verbindung von Phosphorsäure mit Phosphorperchlorid, $5 P\left\{\begin{matrix} O_2 \\ Cl_3 \end{matrix}\right\} = 2 P O_5 + 3 P Cl_5$. Diese Verbindung entsteht hauptsächlich bei Zersetzung von Phosphorsuperchlorid mittelst wenig Wasser (Wurtz), durch organische Säuren (Cahours[1]), Gerhardt), oder andere organische Stoffe; sie entsteht auch direct bei Einwirkung von Phosphorperchlorid auf wasserfreie Phosphorsäure.

Zur Darstellung von Phosphoroxychlorid lässt man Phosphorperchlorid in einer lose verstopften Flasche längere Zeit stehen, bis die ganze Masse flüssig geworden ist, dasselbe hat hierbei Wasser aus der Luft aufgenommen und sich in Salzsäure und Phosphoroxychlorid verwandelt:

$$P Cl_5 + 2 HO = P\left\{\begin{matrix} O_2 \\ Cl_3 \end{matrix}\right. + 2 H Cl.$$

Man destillirt die Flüssigkeit, wobei viel Salzsäure entweicht und fängt das bei 110° C. Uebergehende für sich auf (Wurtz). Nach dieser Methode ist eine gleichzeitige Bildung von Phosphorsäure nicht zu vermeiden.

Vortheilhafter und schneller wird das Phosphoroxychlorid durch Einwirkung von trockener Oxalsäure auf Phosphorperchlorid erhalten; man destillirt 2 Gewichtstheile Perchlorid mit 1 Thl. vollkommen getrockneter Oxalsäure (ganz frei von Krystallwasser); es bildet sich hier nur Salzsäure, Kohlensäure, Kohlenoxyd und Phosphoroxychlorid, welche letztere Verbindung das einzige flüssige Destillationsproduct ist (Gerhardt[2]):

$$2 (HO . C_2 O_3) + P Cl_5 = 2 H Cl + 2 CO + 2 CO_2 + P\left\{\begin{matrix} O_2 \\ Cl_3 \end{matrix}\right.$$

Auch andere organische Stoffe wie Bittermandelöl, Benzoësäure und ähnliche lassen sich zur Darstellung von Phosphoroxychlorid anwenden, welches sich hier neben einer Chlorverbindung der organischen Substanz und Salzsäure bildet; aber nur wenn der Siedepunkt der organischen Chlorverbindung bedeutend höher ist als der des Phosphoroxychlorids, lassen beide sich durch fractionirte Destillation vollständig von einander trennen.

Das Phosphoroxychlorid ist eine farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit, von stechendem, dem Phosphorperchlorid ähnlichen, die Respirationsorgane heftig reizenden Geruch, von 1,7 specif. Gewichte bei 12° C. (Wurtz), oder 1,67 bei 14° C. (Cahours); sein Siedepunkt liegt bei 110° C., das specifische Gewicht des Dampfes ist 5,4 (Wurtz), 5,3 (Cahours). Demnach enthält 1 Aeq. Phosphoroxychlorid 4 Vol.; oder man kann annehmen, dass 1 Vol. Phosphorchlorid (= 4,75) sich mit 1/2 Vol. Sauerstoff (0,55) zu 1 Vol. Phosphoroxychlorid verbun-

XX, p. 472. — Annal. der Chem. u. Pharm. LXIV, S. 245. — Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLII, S. 209.

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3] T. XXXIII, p. 327. — Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. LXX, S 39.

[2]) Annal. de chem. et de phys. [3] XXXVII, p. 285. — Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVII, S. 57. — Pharm. Centralbl. 1852, S. 839. — Jahresber. von Liebig u. Kopp, 1852, S. 443.

den habe. An der Luft bildet das Oxychlorid weisse Dämpfe, durch Wasser wird es zersetzt in Phosphorsäure und Salzsäure; Schwefelwasserstoff soll nicht darauf einwirken, Ammoniak bildet damit eine weisse feste Verbindung (Wurtz).

Auf viele organische Stoffe wirkt das Phosphoroxychlorid zersetzend ein, indem sich Phosphorsäure und eine organische Chlorverbindung bildet. Werden die Salze mancher organischer Säuren mit Phosphoroxychlorid erhitzt, so bildet sich bei Anwendung einer hinreichenden Menge desselben neben phosphorsaurem Salze die Chlorverbindung der organischen Substanz:

$$\underbrace{3\,(NaO\,.\,C_8H_7O_3)}_{\text{buttersaures Natron}} + P\left\{\begin{matrix}O_2\\Cl_3\end{matrix}\right\} = \underbrace{3\,(C_8H_7O_2Cl)}_{\text{Chlorbutyryl.}} + 3\,NaO\,.\,PO_5.$$

Bei Anwendung von überschüssigem Salz zerlegt sich aber die gebildete Chlorverbindung durch weitere Einwirkung auf eine neue Menge des Salzes der organischen Säure, indem sich Chlornatrium und eine wasserfreie organische Säure erzeugt (Gerhardt):

$$\underbrace{C_8H_7O_2Cl}_{\text{Chlorbutyryl}} + \underbrace{NaO\,.\,C_8H_7O_3}_{\text{buttersaures Natron}} = \underbrace{NaCl}_{\text{Chlornatrium}} + \underbrace{2\,(C_8H_7O_3)}_{\text{wasserfreie Buttersäure.}}$$

Bringt man daher zu dem Phosphoroxychlorid sogleich einen Ueberschuss des Salzes, so erhält man, in Folge zweier auf einander folgender Reactionen, als Endproducte der Umsetzung, die wasserfreie Säure, phosphorsaures Natron und Chlornatrium.

Schwefelphosphorchlorid.

Dieser Körper ist 1850 von Gladstone[1]) dargestellt; seine Zusammensetzung wird durch die Formel PCl_5S_4 ausgedrückt; über die Art, in welcher die Elemente hier verbunden sind, hat die Untersuchung noch nichts ergeben, vielleicht hat sich der Schwefel in Schwefelchlorür verwandelt, welches dann mit dem entstandenen Phosphorchlorid in Verbindung bleibt, so dass diese $PCl_3 + 2\,S_2Cl$ wäre. Einstweilen ist daher der empirische Name jedenfalls beizubehalten.

Zur Darstellung des Schwefelphosphorchlorids wird 1 Thl. Schwefel in einer Retorte mit 3 Thln. Phosphorperchlorid vermischt und bis zum Schmelzen erhitzt; hierbei entstehen zuerst neben einer gelblichen, farblosen Flüssigkeit, farblose durchsichtige Krystalle; es wird nun so lange gelinde erwärmt, bis die Zersetzung vollständig ist, wobei die Krystalle allmälig verschwinden, während die Menge der Flüssigkeit zunimmt. Um die beiden Substanzen, die Flüssigkeit, nämlich das Schwefelphosphorchlorid, und die zugleich gebildeten Krystalle, (welche beide Körper in sehr veränderlichen Quantitäten sich bilden, so dass zuweilen kaum eine Spur von Krystallen entsteht), von einander zu trennen, lässt man die Masse erkalten und destillirt die von den Krystallen abgegossene Flüssigkeit für sich bei möglichst niedriger Temperatur; das zuerst Uebergehende wird rectificirt, bis das Destillat constant bei einer 125° C. nicht übersteigenden Temperatur siedet.

---

[1]) Chem. Soc. Qu. Journ. III. p. 5. — Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXIV, S. 88. — Pharm. Centralbl. 1850, S. 707. — Jahresber. von Liebig u. Kopp, 1850, S. 276.

Wird die ganze Masse, Krystalle und Flüssigkeit, rasch zum Sieden erhitzt, so fängt sie an bei 110° C. zu kochen, der Siedepunkt steigt jedoch fortwährend, bis das Ganze überdestillirt ist; aus dem Destillat scheiden sich nur geringe Mengen der Krystalle ab. War bei der Einwirkung zu wenig Schwefel genommen, so bleibt bei der Destillation ein Rückstand von Phosphorperchlorid; war zu viel Schwefel angewendet, so bleibt ein Gemenge von Schwefel mit einer dunkelbraunen zähen Substanz, vielleicht einem secundären Zersetzungsproducte.

Das flüssige Schwefelphosphorchlorid ist ein leicht bewegliches, klares, blassgelbes, das Licht stark brechendes Fluidum, welches noch bei — 17° C. flüssig bleibt; es ist etwas schwerer als Wasser, und riecht schwach sauer, siedet bei ungefähr 118° C., verdampft aber auch schon bei gewöhnlicher Temperatur in nicht unbeträchtlicher Menge. Das specifische Gewicht des Dampfes soll (bei 203° C. bestimmt) = 5,5 seyn; demnach müssten PCl_5S_4 auf 7 Vol. verdichtet seyn, ein Condensationsverhältniss, welches wenig wahrscheinlich ist.

Das Schwefelphosphorchlorid lässt sich mit Schwefelkohlenstoff mischen; es löst in der Wärme reichlich Schwefel, welcher in der Kälte wieder herauskrystallisirt; es löst ferner leicht Phosphor oder Phosphorperchlorid und zwar in der Wärme fast in jeder Menge; beim Erkalten scheidet der Ueberschuss sich krystallisirt aus. Jod wird mit rother Farbe gelöst.

Das Schwefelphosphorchlorid wird durch Wasserstoffgas, auch in der Hitze, nicht zersetzt. Wasser zerlegt es sogleich, wobei sich der Geruch nach Phosphorsulfochlorid vorübergehend zeigt (s. unten); nach einigen Stunden hat sich Schwefel und Schwefelphosphor abgeschieden, während die Auflösung Schwefelsäure, Salzsäure, phosphorige Säure und Phosphorsäure enthält, und vielleicht die Schwefelphosphorsäure von Wurtz $\left(P\,{O_3 \atop S_2}\right)$.

Wird Schwefelwasserstoff über das Schwefelphosphorchlorid geleitet, so scheidet sich Schwefel ab, und es findet eine Gasentwickelung in der Flüssigkeit statt; das dabei entstehende Product ist jedoch nicht weiter untersucht.

Concentrirte Schwefelsäure zersetzt das Schwefelphosphorchlorid, wenigstens in der Kälte, nicht. Durch concentrirte Salpetersäure wird es heftig angegriffen und oxydirt.

Wässerige Alkalien bewirken eine ähnliche Zersetzung wie Wasser, nur schneller; hierbei färbt sich die Flüssigkeit dunkelroth und der sich abscheidende Schwefel ist anfangs mit orangefarbenen Flocken gemengt; eine Entwickelung von Schwefelwasserstoff findet nur beim Sieden der Flüssigkeit statt.

Auch die Metalle zersetzen das Schwefelphosphorchlorid, zum Theil aber erst in der Hitze. Auf Aether, Alkohol und Terpentinöl wirkt es sogleich heftig ein.

Die Krystalle, welche sich neben der Flüssigkeit beim Schmelzen von Schwefel mit Phosphorperchlorid bilden, enthalten (nach Gladstone) veränderliche Mengen von Schwefel (von 4 bis zu 16 Proc.), sie enthalten aber Phosphor und Chlor im Aequivalentverhältniss wie 1 : 5, und sind wahrscheinlich nur durch Schwefelphosphorchlorid verunreinigtes Phosphorperchlorid.

Phosphorsulfochlorid (Chlorschwefelphosphor).

Diese Verbindung ist von Serullas entdeckt; ihre Zusammensetzung ist $P\left\{\begin{matrix}Cl_3\\S_2\end{matrix}\right\}$, d. i. Phosphorperchlorid, in welchen 2 Aeq. Chlor durch Schwefel ersetzt sind, analog dem Phosphoroxychlorid. Man könnte die Verbindung auch als $2\,PS_5 + 3\,PCl_5$ ansehen, oder noch weniger wahrscheinlich (mit Berzelius) als $PCl_2 + S_2Cl$, d. i. eine Verbindung eines unbekannten Phosphorchlorürs, PCl_2, mit Schwefelchlorür.

Zur Darstellung des Phosphorsulfochlorids leitet man trockenes Schwefelwasserstoffgas über Phosphorperchlorid, oder bringt dieses in einen mit dem Gase gefüllten Ballon. Das sich bildende flüssige Product wird durch Destillation gereinigt. Seine Bildung erhellt aus folgender Gleichung: $PCl_5 + 2\,HS = 2\,HCl + P\left\{\begin{matrix}Cl_3\\S_2\end{matrix}\right\}$.

Das Phosphorsulfochlorid ist eine farblose, ölige Flüssigkeit von eigenthümlichem aromatischem Geruch; schwerer als Wasser, siedet bei 125° C. Es löst in der Wärme Schwefel und Phosphor, welche beim Erkalten sich grösstentheils abscheiden und bei der Destillation zurückbleiben. Durch Wasser wird es, besonders beim Erwärmen, schnell zersetzt, indem sich Salzsäure, Schwefelwasserstoff und Phosphorsäure erzeugen (Serullas).

Wenn man das Sulfochlorid mit überschüssigem Alkali erhitzt, so wird das Chlor des Chlorids durch Sauerstoff ersetzt und es bildet sich eine Phosphorsäure, in welcher Sauerstoff und Schwefel enthalten sind. Diese Säure ist die

Schwefelphosphorsäure.

Sie ist fast gleichzeitig von Wurtz[1]) und von Cloëz[2]) dargestellt. Ihre Formel ist: $P\left\{\begin{matrix}O_3\\S_2\end{matrix}\right\}$, d. i. eine Phosphorsäure, in welcher 2 Aeq. Sauerstoff durch Schwefel ersetzt sind.

Zur Darstellung der Verbindung wird das Phosphorsulfochlorid $P\left\{\begin{matrix}Cl_3\\S_2\end{matrix}\right\}$ mit überschüssiger Natronlauge in einer Retorte im Wasserbade erwärmt; das Gemenge geräth ins Sieden, wobei etwas unzersetztes Sulfochlorid überdestillirt, und die Masse erstarrt beim Erkalten meistens zu einem Krystallbrei von schwefelphosphorsaurem Natron, welches durch Abwaschen und Umkrystallisiren leicht rein erhalten wird: $P\left\{\begin{matrix}Cl_3\\S_2\end{matrix}\right\} + 6\,NaO = 3\,NaCl + 3\,NaO\,.\,P\left\{\begin{matrix}O_3\\S_2\end{matrix}\right\}$. Das reine Natronsalz ist $3\,NaO\,.\,P\left\{\begin{matrix}O_3\\S_2\end{matrix}\right\} + 24\,HO$; hat also die analoge Zusammensetzung, wie das phosphorsaure Natron, $3\,NaO\,.\,PO_5 + 24\,HO$

---

[1]) Compt. rend. de l'acad. T. XXIV, p. 288. — Annal. de chim. et de phys. [3], T. XX, p. 472. — Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. LXIV, S. 245. — Jahresber. von Liebig u. Kopp, 1847, S. 362. —

[2]) Compt. rend. de l'acad. T. XXIV, p. 389. — Jahresber. von Liebig u. Kopp, 1847, S. 695.

(Graham). Es krystallisirt in glänzenden, sechsseitigen Tafeln, welche an der Luft verwittern, ist in Wasser leicht löslich. Die Lösung efflorescirt beim Stehen, und reagirt alkalisch. Es ist unlöslich in Alkohol, Salzsäure und Schwefelsäure, durch verdünnte Säure wird es leicht zerlegt, und die abgeschiedene Schwefelphosphorsäure zersetzt sich beim Erhitzen der Flüssigkeit mit Hülfe des Wassers sogleich in Schwefelwasserstoff und Phosphorsäure. Salpetersäure, selbst stark verdünnt, scheidet die Schwefelphosphorsäure ab, und zersetzt sie sogleich, indem sich Phosphorsäure erzeugt und Schwefel abgeschieden wird. Chlor, Brom und Jod zersetzen das schwefelphosphorsaure Salz unter Bildung von Chlormetall, saurem phosphorsauren Salze und Abscheidung von Schwefel.

Die Lösung des schwefelphosphorsauren Natrons wird durch Baryt-, Strontian- und Kalksalze gefällt, die Niederschläge sind weiss, in Wasser unlöslich.

Das Bleisalz ist ein weisser, in Wasser unlöslicher Niederschlag; beim Stehen, schneller beim Erhitzen, wird es schwarz, indem sich phosphorsaures Salz, freie Phosphorsäure und Schwefelblei bilden:

$$3\left(3\,PbO\,.\,P\begin{Bmatrix}O_3\\S_2\end{Bmatrix}\right) + 3\,PbO\,.\,PO_5 + 2\,PO_5 + 6\,PbS.$$

Das Eisenoxydsalz ist ein dunkelrother, gallertartiger Niederschlag, welcher durch Kochen nicht verändert wird. Das Kobaltoxydul- und Nickeloxydulsalz sind in Wasser unlöslich; beim Kochen mit Wasser werden sie in ähnlicher Weise wie das Bleisalz durch Bildung von Schwefelmetall geschwärzt.

Das Kupfersalz zersetzt sich noch leichter als das Bleisalz. Beim Fällen des schwefelphosphorsauren Natrons mit salpetersaurem Silberoxyd fällt sogleich Schwefelsilber nieder.

Eine Verbindung von Schwefelphosphorsäure mit Aethyloxyd soll sich bilden, wenn man Phosphorsulfochlorid $\left(P\begin{Bmatrix}Cl_3\\S_2\end{Bmatrix}\right)$ auf Alkohol einwirken lässt. Diese Aetherschwefelphosphorsäure ist: $\begin{matrix}C_4H_5O\\2\,HO\end{matrix}\Big\}.\,P\begin{Bmatrix}O_3\\S_2\end{Bmatrix}.$ Ihre Salze lassen sich direct darstellen, oder werden durch Einwirkung einer weingeistigen Lösung von Kali oder Natron auf Phosphorsulfochlorid erhalten (Cloëz).

Das krystallisirte Barytsalz der Aetherschwefelphosphorsäure ist: $\begin{matrix}C_4H_5O\\2\,BaO\end{matrix}\Big\}.\,P\begin{Bmatrix}O_3\\S_2\end{Bmatrix} + 2\,HO.$

Auch das Kalk- und Strontiansalz ist krystallisirbar. Das Kali- und Natronsalz ist in Alkohol löslich (Cloëz).

In ähnlicher Weise wie der Weinalkohol wirkt auch der Methylalkohol zersetzend auf das Phosphorsulfochlorid, eine Methylschwefelphosphorsäure bildend (Cloëz). *Fe.*

Phosphorcyanid. Phosphorcyanür. Eine von Cenedella entdeckte flüchtige Verbindung, welche der phosphorigen Säure entspricht. Ihre Zusammensetzung ist $P\,Cy_3$.

Zur Darstellung der Verbindung erhitzt man 20 Gran Cyanquecksilber mit 5 Gran Phosphor vorsichtig in einem Glasrohr mit angefügter Vorlage; die Operation ist gefährlich, denn die Masse explodirt

sehr häufig und heftig; im Fall des Gelingens bildet sich in der Vorlage ein Sublimat von Cyanphosphor. Es ist weiss, sehr flüchtig, und leicht sublimirbar, an der Luft riecht es nach Cyan und gleichzeitig nach Phosphor; es röthet im trockenen Zustande nicht Lackmus, aber augenblicklich bei Gegenwart von Feuchtigkeit, indem es durch Wasser unter starker Wärmeentwickelung zerlegt wird, in phosphorige Säure und Cyanwasserstoffsäure. Es lässt sich an der Luft entzünden und brennt mit grünlicher Flamme. Mit mehr Phosphor giebt es eine gelbe pulverige Verbindung. Mit Kalium vereinigt es sich ruhig, die Verbindung wird durch Wasser zerlegt in Phosphorwasserstoff, Cyanwasserstoff und phosphorsaures Kali. *Fe.*

Phosphorescenz. Seitdem die unbestrittene Annahme der Wellentheorie des Lichtes dahin geführt hat, als einzige wesentliche Bedingung der Entstehung des Lichtes eine Schwingungsbewegung materieller Moleküle von äusserst kurzer Oscillationsdauer (400 bis 880 Billionen Schwingungen in der Secunde) zu betrachten, welche fähig ist, sich auf den umgebenden Aether zu übertragen, sind die äusserst mannigfaltigen Entstehungsarten des Lichtes, welche man früher gesondert erörtern zu müssen glaubte, unter jenen einzigen Gesichtspunkt gefallen. Die Entstehung des Lichtes bei Einwirkung mechanischer Kräfte auf starre, tropfbarflüssige und gasförmige Körper, wie z. B. beim Zerstossen von Krystallen, beim plötzlichen Condensiren oder Expandiren der Luft in der Compressionspumpe, der gewöhnlichen Luftpumpe, bei der Entladung der Windbüchse, kann als Beweis gelten, dass bei diesen Vorgängen in der That jene raschen Molekularschwingungen eingeleitet werden. Dasselbe gilt von dem Lichte, welches die Ausgleichung der entgegengesetzten Elektricitäten bei unvollkommener Leitung, sey es an der Elektrisirmaschine, sey es im galvanischen Strome, begleitet. Am wenigsten kann es befremden, dass jene Licht erzeugenden Schwingungen bei den Phänomenen molekularer Attraction, nämlich der Krystallisation, dem Uebergehen in andere Aggregation (in andere Modificationen) oder der eigentlichen chemischen Verbindung und Zersetzung auftreten. Die vollkommene Identität im Verhalten der Licht- und Wärmestrahlen hat es ausser Zweifel gestellt, dass auch die Wärme einer Schwingungsbewegung der Materie ihre Entstehung verdankt. Es scheint ausgemacht, dass in niederen Temperaturen diese Schwingungsbewegung eine langsamere ist, dass mit steigender Temperatur die Oscillationsdauer der dunklen Wärmestrahlen sich verkürzt, bis endlich bei 525° C., der Temperatur des anfangenden Rothglühens, Licht und Wärme zugleich von dem erhitzten Körper ausstrahlen.

Wenn es demnach nicht befremden kann, fast bei allen intensiven chemischen Processen Licht und Wärme gleichzeitig auftreten zu sehen, so bieten sich die Vorgänge, bei welchen man eine dauernde stetige Lichtentwickelung ohne eine merkliche Temperaturerhöhung wahrnimmt, als eine um so auffallendere Erscheinung dar. Man hat solche Lichtentwickelung an unzähligen lebenden organischen Wesen, Pflanzen, wie Thieren, ferner an todter vegetabilischer und animalischer Substanz beobachtet, man hat wahrgenommen, dass unzählige organische, wie unorganische Substanzen, nach vorausgegangener Bestrahlung durch Sonnen- oder Tageslicht, im Dunkeln noch einige Zeit fortfah-

ren, mit mehr oder weniger lebhaftem Schimmer zu leuchten. Nach einem ähnlichen Phänomen, welches der Phosphor im Dunkeln darbietet, sind alle diese Erscheinungen mit dem gemeinschaftlichen Namen des Phosphorescirens belegt worden.

Was das Leuchten des Phosphors selbst betrifft, so hat nie ein Zweifel darüber bestanden, dass dasselbe unter allen Umständen eintritt, unter welchen der Phosphor sich oxydiren kann. Allein manche Chemiker waren der Ansicht, dass ein Leuchten des Phosphors auch dann eintrete, wenn die Oxydation völlig ausgeschlossen sey, wie z. B. in reinem Wasserstoffgase, in Kohlensäure u. s. w. Man schrieb dieses Leuchten der mit der Verdampfung des Phosphors verbundenen Molekularveränderung zu und bemerkte, dass dieser Erscheinung nur dann eine Grenze gesetzt werde, wenn entweder der den Phosphor enthaltende Raum mit Dampf gesättigt sey, oder wenn der Phosphor durch die Einwirkung des umgebenden Mediums sich mit einer Rinde überziehe, welche fernere Verdampfung hindere.

Der Annahme einer mit blosser Molekularveränderung verbundenen Lichtentwickelung in dem gedachten Falle diente zur Stütze, dass Aehnliches in vielen anderen Fällen unzweifelhaft beobachtet worden war. Bei der Sublimation von Benzoësäure zeigt sich ein lebhaftes funkelndes Leuchten. Wenn man glasartige arsenige Säure, wie sie bei der Sublimation im Grossen erhalten wird, in kochender verdünnter Salzsäure auflöst und dann langsam erkalten lässt, so leuchtet jeder sich ausscheidende Krystall lebhaft. Diese Lichtentwickelung tritt dagegen nicht auf, wenn die glasartige Säure vor dem Auflösen schon in den undurchsichtigen Zustand übergegangen war. Eine Menge von Hydraten und wasserhaltigen Salzen, welche beim Erhitzen zunächst ihr Wasser verlieren, haben die Eigenschaft, bei noch stärkerem Erhitzen, aber noch ehe eigentliche Glühhitze eingetreten ist, unter Lichtentwickelung in eine andere molekulare Modification überzugehen, so dass sie nachher andere Farbe und geringere Löslichkeit zeigen. Als Beispiele führen wir an: die Hydrate der Zirkonerde, Titansäure, Tantalsäure, Molybdänoxydul, Chromoxyd, Eisenoxyd, Rhodiumoxyd, ferner die folgenden wasserhaltigen Salze: basisch arseniksaures Eisenoxyd, antimonigsaures Kobaltoxydul, antimonsaures Kobaltoxydul, antimonsaures Kupferoxyd und der grösstentheils aus tantalsaurer Yttererde bestehende Euxenit. — Die Funkenentwickelung beim Anschiessen von Krystallen beobachtet man vorzüglich schön, wenn man entweder schwefelsaures Kali mit schwefelsaurem Natron zu gleichen Atomen oder zwei Theile des ersteren Salzes mit einem Theil Kochsalz zusammenschmilzt, die erkaltete Masse in kochendem Wasser auflöst, heiss filtrirt, und dann langsam erkalten lässt.

Bezüglich des Phosphors hat indessen Schrötter neuerdings dargethan, dass das Leuchten keineswegs durch eine blosse Molekularveränderung bedingt ist, dass es vielmehr ausschliesslich bei der Oxydation des Phosphors auftritt, und dass bei den Versuchen, welche zur Begründung der entgegenstehenden Ansicht gedient hatten, die angewandten Gase niemals frei von der letzten Spur von Sauerstoff gewesen waren. In dem auf 1 Millimeter herabgebrachten Vacuum der Luftpumpenglocke leuchtete der Phosphor kurze Zeit, dann blieb Alles dunkel, selbst beim Erhitzen der Glocke; bei Zutritt einer sehr geringen Quantität Luft bildete sich sofort wieder eine leuchtende Atmo-

sphäre. Im **Toricelli**'schen Vacuum leuchtete der Phosphor gar nicht, selbst beim Erhitzen bis zum Sublimiren. Wie wenig Sauerstoff erfordert wird, damit der Phosphor leuchte, wie leicht daher bei diesen und ähnlichen Versuchen eine Täuschung möglich ist, beweisen die folgenden Resultate: In einer innen befeuchteten, mit Quecksilber abgesperrten, mit reinem, durch Elektrolyse gewonnenen Wasserstoffgase leuchtete der Phosphor etwa eine Viertelstunde lang, dann aber nicht mehr, obgleich bis zu reichlichem Sublimiren des Phosphors erhitzt wurde. Als mittelst Zink und Schwefelsäure dargestelltes, durch Aetzkali und Schwefelsäure gereinigtes Wasserstoffgas über Phosphor geleitet wurde, leuchtete derselbe. Das Leuchten blieb aber gänzlich aus, als das Wasserstoffgas vor seinem Zutreten zum Phosphor noch über zum Glühen erhitzte Kupferspäne geleitet wurde.

Das Leuchten thierischer Reste ist vorzüglich häufig an todten Seefischen beobachtet worden; allein auch an dem Fleische einer grossen Anzahl anderer Thiere, sowie endlich an menschlichen Cadavern hat man dieselbe Erscheinung wahrgenommen. Das Leuchten faulender vegetabilischer Reste, insbesondere faulenden Holzes ist eine allgemein bekannte Thatsache. Man kann wohl nicht daran zweifeln, dass in allen diesen Fällen eine langsame Oxydation der verwesenden Materie die Ursache der Lichtentwickelung ist. Es ist eine ausgemachte Thatsache, dass leuchtendes Holz Sauerstoff consumirt und Kohlensäure an dessen Stelle setzt. Starke Temperaturerniedrigung und namentlich Austrocknung unterbrechen das Leuchten. Es dauert unter der Glocke der Luftpumpe noch einige Zeit nach dem Auspumpen fort, hört dann auf, beginnt aber von Neuem, wenn Luft zugelassen wird. Die der einfachen chemischen Erklärung des Leuchtens scheinbar entgegenstehenden Beobachtungen, dass phosphorescirendes Holz in Stickgas, Wasserstoffgas, Phosphorwasserstoffgas, in unausgekochtem Wasser, Oel oder Quecksilber leuchte, erläutern sich genügend durch die Schwierigkeit, unter allen diesen Umständen den Sauerstoff fern zu halten, eine Schwierigkeit, welche sich bei den Untersuchungen sehr geschickter Chemiker über das Leuchten des Phosphors in hohem Grade geltend gemacht hat.

Ein Gleiches lässt sich mit grosser Wahrscheinlichkeit von den Beobachtungen sagen, welche der Erklärung des Leuchtens lebender Organismen durch langsame Verbrennung leicht oxydirbarer Materien im Wege zu stehen scheinen. Bei den Pflanzen, welche im Dunkeln leuchten, sind es Kohlenwasserstoffe, flüchtige Oele, welche verbrennen. Die Blumen von *Dictamnus albus* umgeben sich mit einer Atmosphäre, welche man mit einer Kerze anzünden kann. Die in den Bergwerken vorkommende *Rhizomorpha*, welche namentlich an ihren weisslichen Triebspitzen leuchtet, verliert diese Eigenschaft in Wasserstoff-, Kohlenoxyd- und Chlorgas; sie leuchtet lebhafter im Sauerstoffgas, hört unter der Glocke der Luftpumpe bei hinreichender Verdünnung auf zu leuchten, beginnt aber, selbst nach mehreren Stunden wieder, wenn man Luft zulässt.

Man hat Leuchten an den Eiern einiger Amphibien und an Fischen beobachtet. Unter den niederen Thierclassen aber ist das Leuchten ein ausserordentlich verbreitetes Phänomen; alle niederen Seethiere scheinen diese Eigenschaft zu besitzen. (Ein Verzeichniss leuchtender Thiere findet man in **Gmelin**'s Handbuch der Chemie, Bd. I, S. 174,

welches freilich nach neueren Forschungen noch einer bedeutenden Erweiterung bedürfte). Nach Quatrefages' neuesten Untersuchungen findet man Leuchten mit isolirter Funkenentwickelung vorzugsweise bei den Echinodermen, Crustaceen und Anoliden, dagegen gleichmässigere Phosphorescenz, welche aber auf der Entwickelung unzähliger sehr kleiner Funken beruht, bei dem Geschlecht der Noctilucen. Es ist längst bekannt, dass manche dieser Thiere am ganzen Körper, andere nur an gewissen Organen leuchten, dass manche stetig fortleuchten, andere nur während des Verlaufs gewisser physiologischer Processe, sehr viele endlich nur, wenn sie in Bewegung gesetzt oder auf irgend eine Art irritirt werden. Quatrefages fand bei den Noctilucen, dass alle Reizmittel, welche eine Contraction des Thiers bewirkten, sey dies nun Druck, Elektricität, Wärme, die Einwirkung von Säuren, Basen, Salze, Alkohol oder Aether, in gleichem Maass ein stärkeres Leuchten hervorriefen. Der genannte Forscher widerspricht zwar, dass in dem gedachten Falle irgend eine materielle Secretion statthabe, und schliesst daraus, dass er das Leuchten ausser in Luft und Sauerstoff, auch im Wasserstoff- und Kohlensäuregase beobachtete, dass das Leuchten der Noctilucen nicht auf einer Verbrennung beruhen könne; allein die nähere Beschreibung seiner Versuche zeigt, dass auf die Befreiung der letztgenannten Gase von den letzten Spuren von Luft nicht zu rechnen war. Ein Gleiches gilt von vielen älteren, sich einander vielfach widersprechenden Versuchen.

Die Eigenschaft, nach vorausgegangener Bestrahlung durch Sonnen- oder Tageslicht im Dunkeln zu leuchten, kommt in vorzüglich hohem Grade den Diamanten, manchen künstlich dargestellten Baryt-, Kalk- und Strontianverbindungen (sogenannten künstlichen Leuchtsteinen), sowie endlich gewissen natürlich vorkommenden Kalkverbindungen, wie dem Chlorophan von Nortschinsk, dem Arragonit, Kalkspath, Marmor, dem Kalksinter und der Kreide zu. Sorgfältige Untersuchungen haben indessen gezeigt, dass das Phosphoresciren nach vorhergegangener Bestrahlung allen starren Substanzen mit Ausnahme der Metalle eigen ist, im Allgemeinen in um so höherem Grade, je heller ihre Farbe ist. Tropfbarflüssige und gasförmige Körper aber besitzen diese Art der Phosphorescenz nicht. Jene Lichtentwickelung ist übrigens auch im günstigsten Falle immer nur eine äusserst geringe. Drajer fand die Lichtintensität eines beträchtlichen Stückes stark phosphorescirenden Chlorophans dreitausendmal schwächer als das Licht einer sehr kleinen Oellampe.

Um den sogenannten Bononi'schen Leuchtstein darzustellen, formt man einen aus eisenfreiem Schwerspathpulver und Traganthschleim gebildeten Teig in platte Kuchen, glüht diese eine Stunde lang zwischen kleinen Kohlen in einem Windofen und bewahrt sie dann noch warm in verschlossenen Gläsern auf. Osano leitet, um diesen Leuchtstein darzustellen, Wasserstoffgas über in einer Röhre glühend erhaltenen schwefelsauren Baryt. Zur Darstellung von Canton's Phosphor setzt man ein Gemenge von 3 Thln. gefärbten calcinirten Austerschalen und 1 Thl. Schwefelblumen eine Stunde lang heftigem Feuer aus. Osano hat noch mehrere Zusammensetzungen von Leuchtsteinen angegeben, wie z. B. von calcinirten Austerschalen mit Schwefelantimon, mit Realgar, Auripigment oder Zinnober u. s. w.

Es ist schon lange bekannt und durch E. Becquerel neuerdings

bestätigt worden, dass nicht alle Strahlen des Spectrums die Phosphorescenz in gleichem Grade hervorrufen, diese Fähigkeit vielmehr von den brechbareren Strahlen nach den weniger brechbaren hin abnimmt. Am stärksten wirken die brechbarsten Strahlen jenseits des Violett. Unter Einwirkung des gelben und mehr noch des rothen Lichts wird die Phosphorescenz in kurzer Zeit zerstört.

Hat ein bestrahlter Körper bei gewöhnlicher Temperatur zu phosphoresciren aufgehört, so kann das Leuchten durch Compression, durch den elektrischen Funken, am leichtesten und ausgiebigsten aber durch Erwärmen wieder hervorgerufen werden. Im Allgemeinen ist die Phosphorescenz um so stärker, je niedriger die Temperatur während der Bestrahlung war im Verhältniss zu derjenigen, welche während des Ausstrahlens stattfindet. Drajer, welcher die Ursache des Phosphorescirens, im Geiste der Wellentheorie des Lichtes, darin sucht, dass während des Bestrahlens ein merklicher Bewegungszustand sich vom schwingenden Lichtäther auf die materiellen Moleküle des Leuchtsteins überträgt, vergleicht die durch Temperaturerhöhung beförderte oder wieder erweckte Phosphorescenz mit dem Bewegungszustand einer Wassermasse, welche mit Wellenbergen und Wellenthälern gefroren gewesen, und dann plötzlich flüssig werde.

Alle Substanzen, welche durch Bestrahlung zu Phosphoren werden, erhalten diese Eigenschaft auch durch Erwärmung, wofern sie die erforderliche höhere Temperatur annehmen können, ohne zersetzt zu werden. Die Metalle beginnen erst bei 525° C. zu glühen, und die nämliche Temperatur ist auch die des anfangenden Glühens der Steinkohle und vieler anderer Körper. Will man jede Lichtentwickelung bei niedrigerer Temperatur als Phosphorescenz ansehen, so kommt diese dem Flussspath, welcher schon unter 300° C. leuchtet, einer grossen Zahl natürlich vorkommender Kalk-, Baryt- und Strontianverbindungen, sowie vielen anderen Mineralien zu, welche in Gmelin's Handbuch der Chemie, Bd. I, S. 190, sich aufgezählt finden. *Z.*

Phosphorfluorid. Phosphorfluorür. Eine sehr flüchtige, zuerst von H. Davy dargestellte, später von Dumas untersuchte Verbindung. Sie entspricht der phosphorigen Säure, und ist PF_3. Sie wird durch Destillation von Blei- oder Quecksilberfluorid mit Phosphor erhalten; Phosphormetall bleibt im Rückstand, während der Fluorphosphor überdestillirt. Es ist eine farblose, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit, entzündlich und brennbar; beim Verbrennen soll sich Phosphorsäure und Fluor bilden. Durch Wasser wird das Fluorid in phosphorige Säure und Fluorwasserstoffsäure zerlegt. *Fe.*

Phosphorglas, glasige Phosphorsäure. *Acidum phosphoricnm glaciale.* Wird reines $_c$Phosphorsäurehydrat in Platingefässen hinreichend eingedampft, so bleibt einbasische Phosphorsäure (s. d. A.) als eine nach dem Erkalten glasartige, nicht sehr harte Masse zurück, welche sich vollständig in Wasser löst, und an der Luft leicht und vollständig zerfliesst; die Lösung zeigt nach dem Kochen mit Säure alle Reactionen der reinen $_c$Phosphorsäure.

Wird statt reiner Phosphorsäure eine gewöhnliche Knochenphosphorsäure, welche Kalk und Magnesia enthält, geschmolzen, so ist das Phosphorglas, das alte *Acidum phosphoricum glaciale* der Apotheker,

viel härter, und weniger leicht löslich und zerfliesslich, als das reine Glas. War die Phosphorsäure, statt in Platin, in Gefässen von Thon oder von Porzellan geschmolzen, so hat sie aus denselben Thonerde und Kieselsäure aufgenommen, das Glas ist dann hart und wenig zerfliesslich, löst sich langsam in Wasser, und hinterlässt dabei Flocken von gallertartige Kieselsäure. In der Lösung der unreinen glasigen Phosphorsäure können, nachdem sie durch Kochen mit Salpetersäure in cPhosphorsäure umgewandelt ist, die Unreinigkeiten leicht aufgefunden werden. *Fe.*

Phosphorhydrat. Die weisse Rinde, welche den Phosphor beim Aufbewahren unter Wasser bald überzieht, ist, nach Pelouze eine Verbindung von Phosphor mit Wasser, ein Phosphorhydrat P . HO (s. unter Phosphor). *Fe.*

Phosphorige Säure s. Phosphorsäuren.

Phosphorjodide. Jod und Phosphor verbinden sich leicht bei gewöhnlicher Temperatur und, nach Gazzaniga, selbst noch bei — 24° C. mit einander; die Vereinigung erfolgt ohne Lichtentwickelung, aber unter Wärmeentbindung; in Folge der letzteren kann dann bei Gegenwart von Luft der Phosphor auch anfangen zu verbrennen.

Gay-Lussac hat durch Erwärmen von Phosphor mit Jod in verschiedenen Gewichtsverhältnissen drei verschiedene Körper dargestellt, welche, nach ihm, Verbindungen sind, die nahe der Zusammensetzung PI_2, PI_3, PI_5 entsprechen; möglich dass diese Verbindungen zum Theil nur Gemenge sind, und namentlich vielleicht Jod beigemengt enthalten, wie Corenwinder meint, welcher jedenfalls reinere Verbindungen von Jod und Phosphor im krystallisirten Zustande erhalten hat durch Auflösen der Bestandtheile in Schwefelkohlenstoff; auf diesem Wege lassen sich jedoch nur zwei Jodide, PI_2 und PI_3, darstellen. Löst man in dem Schwefelkohlenstoff auf 1 Aeq. Phosphor 4 Aeq. oder mehr Jod auf, so wird eine dicke schwarze Flüssigkeit erhalten, aus der beim Abkühlen auf — 20° C. sich nur Krystalle von Jod abscheiden, beim Eindampfen und Krystallisiren nach dem Jod aber nur Phosphorjodid, PI_3, krystallisirt [1]).

Phosphorjodür.

Phosphorprotojodür (nach Corenwinder), **Phosphorjodid.** Diese Verbindung ist unrein von Gay-Lussac erhalten durch Erwärmen von 1 Thl. Phosphor mit 8 Thln. Jod, als eine pomeranzengelbe, bei 100° C. schmelzende Masse, welche in stärkerer Hitze verdampft. Rein ist dieses Jodür zuerst von Corenwinder 1850 dargestellt. Seine Zusammensetzung ist, nach ihm, PI_2.

Um diese Verbindung rein zu erhalten, löst man 26 Thle. trockenen (1 Aeq.) Phosphor in dem 30- bis 40fachen Gewicht von Schwefelkohlenstoff, und setzt dann 203,4 Thle. (2 Aeq.) Jod hinzu. Die Lö-

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3] XXX, p. 342. — Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXVIII, S. 76. — Journ. f. prakt. Chem. Bd. LI, S. 159. — Pharm. Centralbl. 1850, S. 664.

sung ist zuerst röthlichbraun, wird aber bald orangeroth; beim Abkühlen im Schnee oder kaltem Wasser trübt sich die Flüssigkeit, und nach einigen Stunden füllt sie sich mit Krystallen; diese werden nach dem Abscheiden in einem Strom trockener Luft bei 100° C. vollständig von Schwefelkohlenstoff befreit. Die von den Krystallen abgegossene Mutterlauge giebt, bei Abschluss der Luft verdampft, wobei nur reiner Schwefelkohlenstoff fortgeht, und sich weder Jod noch Phosphor für sich abscheidet, einen den Krystallen ähnlichen Rückstand. Das krystallisirte Phosphorjodür bildet orangerothe, abgeplattete, lange und biegsame Prismen. Die Verbindung muss in zugeschmolzenen Glasröhren aufbewahrt werden. Die Krystalle schmelzen, wenn sie durchaus frei von Schwefelkohlenstoff sind, bei 100° C., die geschmolzene Masse ist schön hellroth; in Berührung mit Wasser wird sie sogleich zersetzt, es bildet sich phosphorige Säure, Jodwasserstoff und ein gelber flockiger Absatz. Dieser Zersetzung wegen eignet sich das Jodür zur Darstellung von Jodwasserstoff; man bringt zu dem Ende einige Gramme desselben in einen kleinen Kolben mit Sicherheits- und Gasentwickelungsrohr, benetzt die Masse mit Wasser, und erwärmt dann gelinde; es entweicht Jodwasserstoff mit sehr wenig Phosphorwasserstoffgas gemengt.

Enthält der Jodphosphor überschüssigen Phosphor, so scheidet sich beim Zersetzen der Masse mit Wasser dieser Ueberschuss als rother Phosphor ab (s. unter Phosphor; amorpher Phosphor).

Phosphorjodid.

Phosphordeutojodür nach Corenwinder. Phosphorsuperjodür. Gay-Lussac erhielt durch Zusammenschmelzen von 1 Thl. Phosphor mit 12 bis 16 Thln. Jod, eine schwarzgrüne bei 29° C. schmelzende Masse, welche vielleicht dieses Jodür enthielt. Rein stellte es jedenfalls Corenwinder 1850 zuerst dar; seine Zusammensetzung ist der phosphorigen Säure correspondirend, $P I_3$.

Das Phosphorjodid wird erhalten, wenn man 10 Thle. Phosphor und 117 Thle. Jod in Schwefelkohlenstoff löst, die Lösung bei Abschluss der Luft bis zu ziemlich dicker Consistenz abdampft und dann in eine Kältemischung von Eis und Kochsalz bringt. Es scheidet sich das Jodid in dunkelrothen, verworrenen sechsseitigen Blättchen ab, welche sogleich von der Mutterlauge getrennt und in einem warmen trockenen Luftstrom bei 50°C. von Schwefelkohlenstoff befreit werden müssen.

Die Mutterlauge hinterlässt beim Abdestilliren in einer Retorte im Wasserbade noch mehr Phosphorjodid als eine granatrothe Masse.

Das Phosphorjodid ist dunkelroth, es schmilzt etwas unter 55°C.; beim stärkeren Erhitzen siedet es unter Verlust von Jod; es löst sich leicht in Schwefelkohlenstoff, ist zerfliesslich, und zersetzt sich an feuchter Luft sogleich, wobei Jodwasserstoff und phosphorige Säure entstehen, zugleich aber noch orangegelbe Flocken sich abscheiden.

Phosphorperjodid.

Diese der Phosphorsäure entsprechende Verbindung ist jedenfalls noch nicht mit Sicherheit bekannt; Gay-Lussac hat durch Erhitzen von 1 Thl. Phosphor mit 20 — 24 Thln. Jod eine schwarze Substanz erhalten, welche bei 40° C. schmelzen und durch Einwirkung von

Wasser in Jodwasserstoff und Phosphorsäure zerfallen soll; nach den angewandten Gewichtsverhältnissen zwischen Phosphor und Jod (1:20), und nach der Zersetzung ist diese Verbindung vielleicht das Phosphorsuperjodid, PI_5 (Berzelius' Lehrbuch); eine gleiche Verbindung kann aus der Lösung der Substanzen in Schwefelkohlenstoff nicht erhalten werden (Corenwinder). *Fe.*

Phosphorkohlenoxyd. Bei der Darstellung von Phosphor aus kalkhaltender Phosphorsäure mit Kohle gehen verschiedene Phosphor haltende Gase fort; Clément und Désormes nehmen an, dass gegen Ende der Destillation eine Verbindung von Phosphor, Kohlenstoff und Sauerstoff entweiche; wahrscheinlich ist es nur Kohlenoxydgas, welches Phosphordampf enthält. *Fe.*

Phosphorkohlenstoff. Wird Phosphorcalcium durch Wasser zersetzt, und der Rückstand mit Säure ausgezogen, um allen Kalk zu entfernen, so bleibt nach dem Auswaschen auf dem Filter ein braungelbes, weiches, geschmackloses und geruchloses Pulver zurück, welches, nach Thomson, 38 Thle. Kohle auf 62 Thle. Phosphor enthält; dieser Körper entzündet sich an trockener Luft erst bei Rothglühhitze, an feuchter Luft oxydirt er sich unter Bildung von Kohlenwasserstoff (?) und Kohlensäure (Thomson). Auch beim Durchpressen von rohem Phosphor durch Leder bleibt ein Kohle und Phosphor haltender Rückstand. Es ist aber zweifelhaft, ob diese Körper Verbindungen von Phosphor mit Kohlenstoff sind, wahrscheinlich sind es nur Gemenge von Phosphoroxyd mit Kohle. *Fe.*

Phosphorkohlenwasserstoff. Bei der Destillation von Phosphor aus phosphorsaurem Kalk mit Kohle entweichen, wie angegeben, verschiedene Gase. Wird das entweichende Gasgemenge durch Schütteln mit Kalkmilch gereinigt, so bleibt ein Gas zurück, welches Phosphor und Kohlenstoff neben Wasserstoff enthält; man hat dieses Gas zuweilen für eine besondere Verbindung von Phosphor-Kohlenwasserstoffgas halten wollen; es ist aber höchst wahrscheinlich nur ein Gemenge von Kohlenwasserstoff, vielleicht auch von etwas Kohlenoxyd mit Phosphorwasserstoffgas. Dieser Ansicht steht keine der beobachteten Thatsachen entgegen. *Fe.*

Phosphormetalle. Die Phosphormetalle können auf directem wie auf indirectem Wege dargestellt werden; der Phosphor steht aber in seiner Verwandtschaft zu den Metallen dem Sauerstoff und Schwefel weit nach. Diese Verbindungen sind daher nicht immer leicht rein darzustellen, sie enthalten namentlich oft noch überschüssiges Metall beigemengt; die Zusammensetzung vieler derselben ist deshalb gar nicht oder nicht mit Sicherheit ermittelt. Viele Phosphormetalle enthalten auf 2 oder 3 Aeq. Metall 1 Aeq. Phosphor, einige auf 3 Aeq. Metall 2 Aeq. Phosphor.

Die Phosphormetalle kommen fertig gebildet natürlich kaum vor; das Meteoreisen von Zacatecas soll etwas Phosphoreisen und Phosphornickel enthalten (Bergemann); Phosphoreisen soll sich in vielen Sorten Roheisen, in manchem Stahl und selbst im Stabeisen finden (Schafhäutl).

Die Phosphormetalle bilden sich zum Theil direct beim Erhitzen

von Metallen in Phosphordampf, oder wenn man Phosphor in Stücken auf schmelzendes Metall wirft; die Verbindung erfolgt hier oft unter Erglühen; eine starke Feuererscheinung zeigt sich namentlich, wenn man Palladium, Platin, Nickel, Kobalt, Eisen, Kupfer und Mangan im pulverförmigen Zustande, wie sie durch Reduction der Metalloxyde mit Wasserstoff erhalten werden, im Phosphordampf bis zur kaum beginnenden Rothgluth erhitzt; bei Zinn und Zink, sowie bei Silber und Gold zeigt sich im Moment der Vereinigung mit Phosphor keine solche Feuererscheinung. Auch beim Glühen von Metalloxyden mit Phosphor bildet sich oft Phosphormetall neben phosphorsaurem Metalloxyd. Bei manchen Metallen entsteht es auch aus Metalloxyd in Berührung mit Phosphor und Wasser, obgleich so meistens langsam.

Viele Metalle verwandeln sich, besonders im fein vertheilten Zustande, wenn sie in einem Strom von Phosphorwasserstoffgas erhitzt werden, in Phosphormetall unter Abscheidung von Wasserstoff; Metalloxyde, auch Metallchloride oder Metallsulfurete in Phosphorwasserstoff erhitzt, geben oft Phosphormetall neben Wasser, oder Chlorwasserstoff oder Schwefelwasserstoff. Lässt man Phosphorwasserstoff auf Lösungen von Metallsalzen einwirken, so bilden sich oft Phosphormetalle; in Folge der grossen Verwandtschaft von Phosphor zum Sauerstoff fällt hier häufig aber auch ein Gemenge von Metall mit Phosphormetall in unbestimmtem wechselnden Verhältniss nieder. Endlich bilden sich auch Phosphormetalle durch Reduction der phosphorsauren Salze mit Kohle oder Wasserstoff; oder wenn man schwere Metalle oder ihre Metalloxyde in Berührung mit Phosphorsäure und Kohle, oder gemengt mit phosphorsaurem Salz (z. B. phosphorsaurem Kalk oder Knochenasche), Kieselsäure und Kohle glüht.

Die Phosphormetalle sind häufig den Schwefelmetallen ähnlich, sie haben meistens noch metallisches Ansehen und sind sehr spröde, so dass selbst eine geringe Menge Phosphormetall, einer grösseren Masse von reinem Metall beigemengt, diesem seine Zähigkeit nehmen und es spröde machen kann.

Viele Phosphormetalle verlieren durch Erhitzen bei Abschluss der Luft den Phosphor vollständig, so z. B. Silber, Gold und Wismuth; andere verlieren wenigstens einen grossen Theil. An der Luft erhitzt, verbrennen die Phosphormetalle meist mit Flamme zu phosphorsaurem Metalloxyd; zuweilen oxydiren sie sich auch schon bei gewöhnlicher Temperatur besonders an feuchter Luft langsam; Wasser zersetzt besonders leicht die Phosphoralkalimetalle unter Bildung von unterphosphorigsaurem Salz (und von Phosphorwasserstoffgas), welches sich zuweilen als selbstentzündlich, zuweilen als schwerentzündlich entwickelt. Salzsäure zerlegt viele Phosphormetalle unter Entwickelung von Phosphorwasserstoffgas. Salpetersäure, wässeriges Chlor und unterchlorige Säure oxydiren sie, und bilden phosphorsaure Salze.

Phosphoraluminium. Diese Verbindung bildet sich beim Erhitzen von Aluminium in Phosphorgas oder in Phosphorwasserstoffgas unter lebhafter Lichtentwickelung; das Phosphoraluminium ist ein schwarzgraues Pulver, welches beim Zusammendrücken Metallglanz annimmt. An feuchter Luft zeigt es den Geruch nach Phosphorwasserstoffgas; durch Wasser wird es unter Entwickelung von reinem Phosphorwasserstoffgas zersetzt, langsamer in der Kälte, rascher in der Wärme.

Phosphorantimon entsteht beim Schmelzen von Antimon mit Phosphor, oder wenn Antimon mit Phosphorsäure und Kohle geglüht wird. Der so erhaltene Körper ist ein weisses sprödes Metall von blätterigem Bruch, welches beim Erhitzen an der Luft mit grünlicher Flamme verbrennt.

Phosphorarsen. Wird ein Gemenge von gleichen Theilen Phosphor und Arsen in einer Retorte bis zum dunkeln Rothglühen erhitzt, so bildet sich ein Sublimat, welches auf dem Bruch schwarz und metallisch glänzend ist; diese Verbindung entzündet sich erst bei höherer Temperatur. Auch beim Erhitzen von Phosphor und Arsen unter Wasser soll sich eine ähnliche schwarze metallglänzende Verbindung bilden, welche sich aber schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft oxydirt.

Phosphorbaryum, vielleicht Ba P (Dumas). Diese Verbindung bildet sich bei der Einwirkung von Phosphordämpfen auf glühenden Baryt, indem gleichzeitig phosphorsaurer Baryt entsteht. Man kann auch die Reaction in einer Atmosphäre von Wasserstoff vornehmen. Die Darstellung der Verbindung erfolgt in gleicher Weise wie die des Phosphorcalciums. Das Phosphorbaryum bildet, gemengt mit phosphorsaurem Baryt wie es erhalten wird, eine harte glänzende braunschwarze, ziemlich leichtflüssige Masse, welche sich in Berührung mit Wasser leicht zersetzt.

Phosphorberyllium entsteht beim Erhitzen des Metalls in Phosphordampf unter Feuererscheinung. Es ist ein graues Pulver, welches in Berührung mit Wasser leichtentzündliches Phosphorwasserstoffgas entwickelt.

Phosphorblei. Auf trockenem Wege wird die Verbindung erhalten, wenn man Phosphor auf glühendes Blei wirft, oder wenn Chlorblei im Phosphordampf geglüht wird. Auf nassem Wege wird sie dargestellt, wenn man Phosphorwasserstoffgas in eine Bleilösung leitet, oder diese mit einer Lösung von Phosphor in Alkohol oder Aether versetzt. Die Verbindung von Phosphor und Blei ist jedoch nicht sehr fest; durch Erhitzen lässt sich ein grosser Theil des Phosphors abdestilliren.

Das durch Erhitzen dargestellte Phosphorblei ist dem reinen Blei ähnlich, nur etwas weisser, es lässt sich mit dem Messer schneiden, zerbricht aber unter dem Hammer. Das gefällte Phosphorblei ist ein schwarzbraunes Pulver. An der Luft erhitzt, verbrennt es zu phosphorsaurem Bleioxyd.

Phosphorcalcium, Ca_2P, nach Paul Thénard; zuweilen vielleicht Ca P. Phosphorcalcium bildet sich, mit phosphorsaurem Kalk gemengt, wenn Kalk in Phosphordampf geglüht wird. Man erhitzt den Kalk in einem Glaskolben mit langem Halse, und wirft den Phosphor in kleinen Stückchen nach und nach hinein. Besser ist es, den Kalk in einer längeren Glasröhre zu glühen, und dann Phosphordampf hinüberzuleiten. Um grössere Mengen Phosphorcalcium darzustellen, wendet man einen irdenen Tiegel von 1 Liter Inhalt an; der Tiegel, dessen Boden eine Oeffnung von 1 bis 2 Centimeter Weite hat, wird in einem Windofen auf einem Rost so gestellt, dass in den Boden des Tiegels der Hals eines kleinen Kolbens mündet, welcher mittelst eines Kittes, aus 3 Thln. feuerfesten Thon, 1 Thl. Bleiglätte mit etwas Salzwasser angemacht, luftdicht eingekittet ist. Der Kolben enthält voll-

kommen trockenen Phosphor; der Tiegel ist mit reinen Kalkstücken gefüllt; diese werden zuerst zum Glühen erhitzt, worauf man durch vorsichtiges Erhitzen des Kolbens Phosphordampf einleitet. In etwa $^1/_2$ Stunde ist der Kalk in Phosphorcalcium verwandelt. Nach Paul Thénard ist die Reaction hier folgende:

$$14\,CaO + 7\,P = 2\,(2\,CaO\,.\,PO_5) + 5\,(Ca_2P).$$

Das erhaltene Phosphorcalcium ist also ein Gemenge von 5 Aeq. Phosphorcalcium (Ca_2P) mit 2 Aeq. zweibasisch-phosphorsaurem Kalk.

Das Phosphorcalcium ist dunkel, fast schwarz, oder mehr rothbraun, je nachdem es mehr oder weniger Phosphor enthält. Nach Paul Thénard ist es fast zinnoberroth und hart, so dass es häufig am Stahl Funken giebt. Bei gewöhnlicher Temperatur verändert es sich weder an der Luft, noch in Kohlensäure oder Wasserstoff, wenn diese Gase trocken sind. An feuchter Luft zerfliesst es und entwickelt Phosphorwasserstoffgas. Die phosphorreichen Verbindungen geben beim Erhitzen, besonders in einem Strom von Wasserstoffgas, Phosphor ab. An der Luft erhitzt, verbrennt das Phosphorcalcium zu phosphorsaurem Kalk. In ähnlicher Weise wird es durch trockene wie durch wässerige unterchlorige Säure zersetzt. Auch durch Glühen in einem Strom von Chlorgas oder Salzsäuregas wird es zerlegt. Von luftfreiem Wasser wird das Thénard'sche Phosphorcalcium zersetzt, indem sich zuerst nur Kalk und flüssiger Phosphorwasserstoff bildet, wobei kaum eine Spur unterphosphoriger Säure entsteht:

$$Ca_2P + 2\,HO = 2\,CaO + H_2P.$$

Der flüssige Phosphorwasserstoff (H_2P) zerfällt aber schnell in festen und in gasförmigen Phosphorwasserstoff:

$$5\,H_2P = 3\,H_3P + HP_2.$$

Unter Einfluss des Kalkes soll dann der feste Phosphorwasserstoff (HP_2) zersetzend auf das Wasser einwirken, es bildet sich unterphosphorige Säure, unter Entwickelung von freiem Wasserstoffgas.

Wird das Phosphorcalcium (Ca_2P) mit starker Salzsäure ($2\,HCl$) übergossen, so bildet sich zuerst vielleicht Chlorcalcium, $2\,(CaCl)$, und flüssiger Phosphorwasserstoff (H_2P), der letztere zerfällt jedoch augenblicklich in gasförmigen und festen Phosphorwasserstoff, und so vollständig, dass das entweichende Gas nicht mehr selbstentzündlich ist. Hierbei bildet sich dann kein unterphosphorigsaures Salz.

Mit schwacher Salzsäure geht die Zerlegung langsamer von Statten, es entsteht daher auch selbstendzündliches Phosphorwasserstoffgas.

Phosphorcerium. Das Ceriummetall soll sich, auch in der Hitze, nicht mit Phosphor verbinden. Beim Glühen von Ceroxyd in einem Strom von Phosphorwasserstoffgas soll Phosphorcerium und phosphorsaures Ceroxydul entstehen; es bildet so ein graues Pulver.

Phosphorchrom. Phosphorchrom bildet sich beim heftigen Weissglühen von phosphorsaurem Chromoxyd in einem Kohlentiegel; so dargestellt, ist es eine hellgraue, wenig glänzende, zusammengesinterte Masse, welche die Elektricität leitet. Auch beim Glühen von trockenem Chromchlorid (Cr_2Cl_3) in einem Strom von Phosphorwasserstoffgas bildet sich neben Salzsäure, und indem sich zugleich etwas Phosphor abscheidet, Phosphorchrom, letzteres als ein schwarzes Pulver, welches zum Theil noch die schuppigen Blättchen des Chlorids zeigt; seine Zusammensetzung ist, nach H. Rose, Cr_2P. Das Phosphorchrom verändert sich wenig beim Erhitzen an der Luft, auch kaum vor dem Löthrohr,

und in den Flüssen löst es sich äusserst langsam. Ebenso sehr widersteht es der Einwirkung der Säuren, auch der Salpetersäure und sogar der Flusssäure; selbst starkes Königswasser löst nach mehrstündigem Kochen kaum etwas davon auf. Kalilauge greift das Phosphorchrom nicht an; schmelzendes Kalihydrat wirkt erst bei heftiger Glühhitze darauf ein, wobei sich ein mit gelber Flamme und ohne Phosphorgeruch brennendes Gas entwickelt.

Phosphoreisen. Es ist nach Bergemann[1]) in dem Meteoreisen von Zacatecas enthalten; es findet sich ferner in vielen Roheisensorten, in verhältnissmässig grösserer Menge in dem mit heissem Winde erblasenen Eisen; selbst auch noch im Stahl und Stabeisen. Das als vorzüglich bekannte russische Eisen von den Demidoff'schen Eisenwerken bei Nisehne-Tagilsk verdankt, nach Schafhäutl, seine Güte sogar einem solchen Gehalt an Phosphoreisen. Bergemann bemerkte schon die Gegenwart von Phosphoreisen im Roheisen, er hielt es für ein eigenes Metall, und nannte es Siderum oder Hydrosiderum, Wassereisen; Scheele und auch Klaproth erkannten jedoch bald, dass dieses angebliche Siderum Phosphor und Eisen enthalte.

Es giebt wahrscheinlich verschiedene Verbindungen von Phosphor und Eisen; das im Roheisen vorkommende Phosphoreisen ist wahrscheinlich Viertel-Phosphoreisen: Fe_4P. Man erhält es durch Erhitzen von Eisen in Phosphordampf, oder wenn man Phosphorstückchen auf glühende Eisenfeile wirft, oder durch Glühen von Eisen mit Phosphorsäure und Kohle, oder auch von 4 Thln. phosphorsaurem Eisenoxydul mit 1 Thl. Kohlenpulver; oder wenn man ein Gemenge von 8 Thln. Eisenfeile mit 10 Thln. Knochenasche, 5 Thln. Quarzsand und 2 Thln. Kohlenpulver in einem Tiegel bis zum Schmelzen des gebildeten kieselsauren Kalks in einem Gebläseofen erhitzt.

Das so erhaltene Phosphoreisen ist grau, doch heller als Stahl; es ist ausserordentlich hart, spröde und politurfähig, zeigt einen körnigen Bruch, ist nicht magnetisch und leichter schmelzbar als Roheisen; beim Erkalten krystallisirt es leicht in säulenförmigen Krystallen.

An der Luft erhitzt, verbrennt es auf der Oberfläche langsam zu phosphorsaurem Eisenoxydul; es löst sich schwierig in Säuren, nur kochende concentrirte Salpetersäure oder Salpetersalzsäure lösen es, jedoch auch langsam auf.

Halb-Phosphoreisen, Fe_2P, wird durch Erhitzen von Eisenpulver in Phosphordampf erhalten (Schrötter).

Zweifünftel-Phosphoreisen, Fe_5P_2, ist aus einem Kupfer abgeschieden, welches 95,7 Thle. Kupfer, 2,4 Thle. Eisen und 2,4 Thle. Phosphor enthielt, indem man das Metall mit verdünnter Salpetersäure auszog; es blieb das Phosphoreisen, Fe_5P_2, als ein schwarzes unlösliches Pulver zurück (Percy).

Ein reicheres Phosphoreisen, dessen Zusammensetzung $= Fe_3P_2$ ist, wird, nach H. Rose, erhalten, wenn man gepulverten Eisenkies in einem Strom von Phosphorwasserstoffgas bis zu einer Temperatur erhitzt, welche für sich den Schwefelkies nicht zersetzen würde. Das so erhaltene Phosphoreisen ist ein schwarzes Pulver, welches nur in Salpetersäure oder Königswasser, aber selbst nicht in concentrirter Salzsäure löslich ist.

---

[1]) Annal. d. Phys. u. Chem. Bd. LXXVII, S. 406.

Phosphoreisen löst sich leicht in schmelzendem Roheisen auf; selbst wenn nur in geringer Quantität beigemengt, vermindert es die Zähigkeit desselben bei gewöhnlicher Temperatur, oder ertheilt ihm die Eigenschaft, dass es in der Kälte unter dem Hammer leicht zerbricht, dass es kaltbrüchig ist, während es beim Rothglühen die Geschmeidigkeit des guten Eisens beibehält. Solches Phosphoreisen enthaltendes und daher kaltbrüchiges Eisen soll sich vorzüglich aus Eisenerzen bilden, welche wie der Raseneisenstein phosphorsaure Salze enthalten. Geringe Spuren von Phosphorsäure finden sich wohl in den meisten Eisenerzen wie in den meisten Kalksteinen, daher wird das Roheisen sehr häufig Spuren von Phosphoreisen enthalten.

Phosphorgold. Diese Verbindung ist neuerdings von Schrötter untersucht, und seine Zusammensetzung zu Au_2P_3 angegeben. Verbindungen von Phosphor und Gold bilden sich, wenn beide Elemente zusammen erhitzt werden, oder wenn Gold mit Phosphorsäure und Kohle geglüht wird. Aber die Verbindung zersetzt sich leicht wieder, so dass häufig Gemenge von Gold mit Phosphorgold erhalten werden. Nach Schrötter soll man Gold mit überschüssigem Phosphor nicht zu stark erhitzen; das so erhaltene Phosphorgold ist, nach ihm, eine graue metallglänzende Masse von 6,67 specif. Gewicht; es wird beim Erhitzen zersetzt, indem der Phosphor verbrennt und Gold zurückbleibt. Salzsäure verändert das Phosphorgold nicht, Salpetersäure oxydirt und löst den Phosphor unter Zurücklassung des Goldes.

Aus Goldlösungen fällt Phosphorwasserstoffgas metallisches Gold; bei Einwirkung von überschüssigem Phosphorwasserstoffgas soll sich ein schwarzer metallischer Niederschlag bilden, der das Gold nicht im metallischen Zustande enthält (Oberkampf). Es ist hiebei nicht angegeben, was aus dem Wasserstoff des Phosphorwasserstoffs wird, dessen Phosphor sich mit dem zuerst reducirten Golde verbinden soll.

Phosphoriridium. Wird Iridiummetall im Phosphordampf geglüht, so nimmt es unter schwacher Lichtentwickelung etwas Phosphor auf; das Product sieht ganz wie reines Iridium aus; an der Luft geglüht, verwandelt es sich jedoch in ein Gemenge von phosphorsaurem Iridiumoxydul mit Iridiummetall.

Phosphorkadmium. Kadmiummetall verbindet sich leicht direct mit Phosphor. Die Verbindung ist grau, zeigt einen schwachen Metallglanz, ist spröde und schwer schmelzbar. An der Luft erhitzt, verbrennt sie mit Flamme zu phosphorsaurem Kadmiumoxyd; in Salzsäure löst sie sich unter Entwickelung von Phosphorwasserstoffgas.

Phosphorkalium. Diese Verbindung entsteht beim Erhitzen von Kalium mit Phosphor oder Phosphorsäure, oder beim Glühen des Metalls in Phosphorwasserstoffgas bei Ausschluss der Luft. Man erhitzt am besten Kalium mit überschüssigem Phosphor in einem Strom von Wasserstoff oder Stickstoff; die Verbindung erfolgt unter lebhafter Lichtentwickelung, und bei fortgesetztem Erhitzen verdampft aller überschüssiger Phosphor. Man kann auch Kalium und Phosphor unter Steinöl zusammenschmelzen; die Verbindung erfolgt hier unter Erwärmung des Oels bis zum Aufkochen; das auf letztere Weise dargestellte Phosphorkalium enthält leicht einen Ueberschuss von Phosphor oder von Kalium.

Das Phosphorkalium ist (nach Gay-Lussac und Thénard) eine chokoladbraune Masse ohne Metallglanz; wird es in einem Strom von Wasserstoffgas erhitzt, bis zum Verjagen des überschüssigem Phosphors,

so krystallisirt es beim Erkalten; im Moment des Krystallisirens zeigt sich ein Aufkochen der Flüssigkeit wie von einer Gasentwickelung, welche Erscheinung bei jedem Schmelzen und Erstarren von Neuem auftritt. Das so erhaltene krystallinische Phosphorkalium ist, nach H. Rose, kupferroth und metallisch glänzend.

Je nach der verschiedenen Zusammensetzung verbrennt das Phosphorkalium schon bei gewöhnlicher oder bei etwas erhöhter Temperatur an der Luft, und oxydirt sich zu phosphorsaurem Kali. Mit Wasserdampf in Berührung gebracht, zerlegt es sich unter Entwickelung von leichtentzündlichem Phosphorwasserstoff; die zersetzte Masse löst sich in Wasser unter Bildung von unterphosphorigsaurem Salz und unter Zurücklassung von festem Phosphorwasserstoff.

Phosphorkobalt. Wenn Phosphorstückchen auf glühendes Kobaltmetall geworfen werden, oder wenn Kobalt mit Phosphorsäure und Kohle geglüht, oder auch wenn ein Gemenge von Kobalt oder Kobaltoxyd mit Knochenasche, Sand und Kohle vor dem Gebläsefeuer zusammengeschmolzen wird, so bildet sich eine grauweisse spröde Metallmasse, welche Phosphorkobalt mit überschüssigem Kobalt enthält. Ein reines Phosphorkobalt von der Zusammensetzung Co_3P wird erhalten, wenn man Chlorkobalt in Phosphorwasserstoffgas erhitzt, oder wenn basisches phosphorsaures Kobaltoxydul ($3\,CoO\,.\,PO_5$) in einem Strom von Wasserstoffgas erhitzt wird (H. Rose); oder auch beim Erhitzen von pulverigem metallischen Kobalt in Phosphordampf (Schrötter).

Das Phosphorkobalt aus Chlorkobalt ist ein graues Pulver, aus phosphorsaurem Kobaltoxydul ein schwarzes Pulver (Rose); nach Schrötter eine weissgraue, krystallinische Masse von 5,62 specif. Gewicht. Es löst sich nicht in Salzsäure, aber leicht in Salpetersäure. In Chlorgas erhitzt, wird es zersetzt unter Bildung von Chlorkobalt und Chlorphosphor.

Phosphorkupfer. Phosphor und Kupfer vereinigen sich leicht direct in höherer Temperatur; Verbindungen der beiden Elemente werden ausserdem erhalten, wenn man Kupfer mit Phosphorsäure oder mit einem phosphorsaurem Salz und Kohle zusammenglüht, oder wenn phosphorsaures Kupferoxyd durch Kohle oder Wasserstoffgas reducirt wird, oder wenn man ein Oxyd, Chlorid oder Sulfid des Kupfers in einem Strom von Phosphorwasserstoffgas glüht; auf nassem Wege entsteht es durch Fällen einer Kupfersalzlösung mittelst Phosphorwasserstoffgas, oder wenn man eine wässerige Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd mit Phosphor kocht (Böttger). Es giebt verschiedene Verbindungen zwischen Phosphor und Kupfer.

Sechstel-Phosphorkupfer: Cu_6P. Wird Kupferoxydul, Kupferchlorür oder Kupfersubsulfuret in einem Strom von Phosphorwasserstoffgas erhitzt, so bildet sich diese Phosphorverbindung; es ist ein schwarzes Pulver, oder nach stärkerem Erhitzen eine zusammengesinterte hellgraue, metallisch glänzende Masse; auch durch Glühen von phosphorreicheren Verbindungen in einem Kohlentiegel bei abgeschlossener Luft wird diese Verbindung als eine glänzende spröde Masse von 6,75 specif. Gewicht erhalten. Dieses Phosphorkupfer wird nur wenig von Salzsäure, aber leicht von Salpetersäure oder Königswasser gelöst.

Viertel-Phosphorkupfer: Cu_4P. Die Verbindung bildet sich bei wiederholtem nicht zu starkem Erhitzen von gepulvertem Kupfer in Phosphordampf (Schrötter). Es entsteht auch, wenn Phos-

phor mit Wasser gekocht wird, und die Dämpfe, denen Phosphordampf beigemengt ist, in eine Lösung von Kupferchlorid oder essigsaurem (nicht aber schwefelsaurem) Kupferoxyd geleitet werden. Hierbei bildet sich ein schwarzes Pulver, welches, bei Abschluss der Luft schwach erhitzt, zu rothgelben schwach glänzenden Kugeln schmilzt (*Casoria*), bei stärkerer Hitze aber $^1/_3$ Phosphor verliert, und in Cu_6P übergeht.

Drittel-Phosphorkupfer: Cu_3P. Dieser Körper wird durch Erhitzen von Kupferoxyd, Kupferchlorid oder Kupfersulfuret in einem Strom von Phosphorwasserstoffgas erhalten, oder wenn eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd durch längeres Hindurchleiten von Phosphorwasserstoffgas gefällt wird.

Das auf trockenem Wege dargestellte Phosphorkupfer ist ein schwarzes Pulver, welches bei stärkerem Glühen zu einer grauschwarzen metallglänzenden Masse wird. Das durch Fällung erhaltene Phosphorkupfer ist ein schwarzer flockiger Niederschlag, der nach dem Trocknen und gelindem Erwärmen im luftleeren Raum eine kupferrothe Masse bildet.

Bei Zutritt der Luft erhitzt, verbrennt es leicht; das auf nassem Wege dargestellte und nicht erhitzte Phosphorkupfer oxydirt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur an feuchter Luft; es wird auch durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure unter Entwickelung von Phosphorwasserstoffgas zersetzt; das erhitzte Phosphorkupfer, gleichviel ob es auf trockenem oder auf nassem Wege dargestellt ist, löst sich nicht merkbar in Salzsäure, dagegen leicht in Salpetersäure, und beim Erhitzen auch in concentrirter Schwefelsäure.

Das durch Kochen von Kupfervitriollösung mit Phosphor erhaltene Phosphorkupfer zerlegt sich beim Erhitzen mit Cyankaliumlösung unter Entwickelung von Phosphorwasserstoffgas.

Halb-Phosphorkupfer: Cu_2P. Wird neutrales phosphorsaures Kupferoxyd: $\left\{\begin{matrix} 2\,CuO \\ HO \end{matrix}\right\}.PO_5$ in einer Glasröhre in einem Strom von Wasserstoff möglichst stark geglüht, so bleibt Halb-Phosphorkupfer als eine grauschwarze, nach dem Erkalten etwas krystallinische Masse.

Das Phosphorkupfer schmilzt mit überschüssigem Kupfer leicht zusammen; das metallische Kupfer wird durch einen Gehalt an Phosphorkupfer leichter schmelzbar und spröde, und zeigt einen mehr körnigen Bruch. Der Einwirkung des Meerwassers soll solches unreines Kupfer besser widerstehen als reines (Percy).

Phosphormangan. Es bildet sich nach den gewöhnlichen Methoden durch Erhitzen von Phosphor mit Mangan, durch Schmelzen von Manganoxyden mit Phosphorsäure und Kohle, und durch Erhitzen von Manganchlorür in Phosphorwasserstoffgas. Nach der ersten Methode auf directem Wege erhalten, ist das Phosphormangan eine schmelzbare, metallisch glänzende, spröde Mssse von körnigem Bruch (Pelletier).

Durch Erhitzen von gepulvertem Mangan in Phosphordampf entsteht ein Phosphormangan, Mn_6P, von 4,94 specif. Gewicht.

Durch Reduction von erhitztem Manganchlorür in einem Strom von Phosphorwasserstoffgas wird ein Phosphormangan, Mn_3P, als ein schwarzes Pulver erhalten (H. Rose).

Werden 10 Thle. reiner trockener Braunstein mit 10 Thln. Knochenasche, 5 Thln. Quarzsand und 3 Thln. Kienruss in einem gut geschlossenen Tiegel eine Stunde lang einer Eisenschmelzhitze ausgesetzt,

so findet sich auf dem Boden des Tiegels ein metallischer Körper, dessen Zusammensetzung der Formel Mn_5P entspricht; derselbe hat die Farbe von grauem Roheisen, ist spröde und krystallinisch, und hat ein specif. Gewicht von 5,95; er ist bei gewöhnlicher Temperatur luftbeständig, bei höherer Temperatur verbrennt er, Salpetersäure löst ihn leicht und vollständig auf, Salzsäure nur theilweise unter Zurücklassung von wechselnden Quantitäten Phosphormangan; der in Salzsäure sich lösende Theil entspricht seiner Zusammensetzung nach der Formel Mn_3P, während der unlösliche Theil Mn_7P ist. Der ursprüngliche Regulus ist daher vielleicht nur ein Gemenge der beiden Phosphorverbindungen: Mn_3P und Mn_7P.

Phosphormolybdän ist von Pelletier dargestellt, aber nicht genauer untersucht.

Phosphornatrium. Diese Verbindung zeigt ein ganz ähnliches Verhalten in Darstellung und Eigenschaften wie das Phosphorkalium.

Phosphornickel. Beim Erhitzen von Nickelpulver und Phosphordampf bildet sich weissgraues krystallinisches, metallisch glänzendes Phosphornickel, Ni_3P von 5,99 specif. Gewicht (Schrötter).

Dieselbe Verbindung bildet sich als ein schwarzes Pulver, wenn man Chlornickel oder Schwefelnickel in einem Strom von Phosphorwasserstoffgas, oder wenn man phosphorsaures Nickeloxydul in einem Strom von Wasserstoffgas glüht.

Das Phosphornickel löst sich nicht in Salzsäure, aber leicht in Salpetersäure.

Eine phosphorärmere Verbindung, oder vielleicht Phosphornickel mit Nickelmetall gemengt, ensteht, wenn Nickel oder Nickeloxyd mit Phosphorsäure und Kohle, oder wenn es mit Knochenasche, Quarzsand und Kohle geglüht wird. Man erhält so silberweisse, spröde und leicht flüssige Metallmassen, welche an der Luft in höherer Temperatur leicht verbrennen.

Phosphorosmium. Wird Osmium bis zum schwachen Rothglühen in Phosphordampf erhitzt, so erfolgt unter Feuererscheinung die Bildung von Phosphor-Osmium. War die Verbindung nicht zu stark erhitzt, so ist sie schwarz, wird aber beim Reiben grau und metallisch glänzend. Stärker erhitzt erscheint sie weiss und hat Metallglanz.

An der Luft entzündet sich das Phosphorosmium zuweilen schon bei gewöhnlicher Temperatur, jedenfalls beim Erhitzen, es verbrennt hiebei ohne Flamme zu phosphorsaurem Osmiumoxydul.

Kalte Salpetersäure löst die Verbindung, wobei sich in der Wärme Osmiumsäure bildet.

Phosphorpalladium: PdP. Dieses Phosphormetall bildet sich beim Erhitzen von Palladium im Phosphordampf; es ist eine silberweisse, spröde krystallinische Masse von 8,25 specif. Gewicht, leicht schmelzbar; es zieht Feuchtigkeit an der Luft an und wird dadurch zersetzt. Salzsäure wirkt nur schwach auf Phosphorpalladium, Salpetersäure löst es aber leicht auf.

Phosphorplatin. Durch Erhitzen von feinvertheiltem Platin in Phosphordampf erhält man ein Phosphorplatin, PtP, von grauer Farbe mit Metallglanz und von 8,77 specif. Gewicht, welches sich an der Luft nicht verändert, nicht von Salzsäure zersetzt wird, sich aber leicht in Salpetersäure löst (Schrötter).

Eine Verbindung von ähnlicher Zusammensetzung wird, nach Pelletier, erhalten durch Zusammenschmelzen von Platin mit Phosphorsäure und Kohle; es ist, so dargestellt, ein weisses, sprödes, sehr leicht flüssiges Metall, welches am Stahl Funken giebt.

Durch Erhitzen von 3 Thln. Platinsalmiak mit 2 Thln. Phosphor erhielt E. Davy eine eisenschwarze lockere Masse von 5,28 specif. Gewicht, deren Zusammensetzung nahe der Formel $Pt_2 P_3$ entspricht; diese Verbindung ist luftbeständig und wird von Säuren kaum gelöst.

Wird Platinschwamm mit Phosphor in einer luftleeren Glasröhre erhitzt, so erfolgt die Verbindung schon weit unter der Glühhitze unter Feuererscheinung und mit Flamme; es bildet sich ein bleigraues Phosphorplatin, welches unvollkommen geschmolzen, und zum Theil in Würfeln krystallisirt ist; seine Zusammensetzung entspricht der Formel $Pt_4 P_3$.

Die Leichtigkeit, mit welcher sich Phosphor mit Platin zu schmelzbarem Phosphorplatin vereinigt, macht, dass wenn man Gemische, z. B. von Phosphorsäure oder sauren phosphorsauren Salzen mit Kohle, aus denen beim Erhitzen Phosphor frei werden kann, in Platintiegeln glüht, diese Gefässe leicht in Folge der Bildung von Phosphorplatin verdorben werden.

Phosphorquecksilber. Das Quecksilber scheint sich nicht direct mit Phosphor vereinigen zu lassen, oder nur in dem feinvertheilten Zustande, in welchem es als *Aethiops per se* bezeichnet wird. Die Angaben über die Eigenschaften des Phosphorquecksilbers sind sehr abweichend.

Wenn man Quecksilberoxyd mit $^3/_4$ Phosphor und Wasser längere Zeit digerirt, so bildet sich neben phosphorsaurem Quecksilberoxyd ein Phosphorquecksilber, welches eine zähe, weiche schwarze Masse ist, die bei gelinder Wärme schmilzt und sich mit dem Messer schneiden lässt (Pelletier).

Wird Quecksilberchlorid in Phosphordampf erhitzt, so erhält man metallisches Quecksilber und ein dunkelrothes Phosphorquecksilber, welches beim Siedepunkt des Quecksilbers sich nicht verändert (Berzelius).

Wird Quecksilberchlorid in einem Strom von Phosphorwasserstoff schwach erhitzt, so bildet sich ein rothgelbes sublimirtes Phosphorquecksilber, welches beim Erhitzen sich zerlegt in Quecksilber und Phosphor (H. Rose).

Phosphorquecksilber bildet mit Quecksilberchlorid eine basische Verbindung, $Hg_3 P + 3 Hg Cl + 3 HO$, welche als ein anfangs schwärzlicher, bald gelb werdender Niederschlag erhalten wird, wenn man eine Lösung von Quecksilberchlorid mit Phosphorwasserstoffgas fällt. Der Niederschlag muss schnell mit kaltem Wasser ausgewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet werden; er enthält dann $3 HO$.

Beim Erhitzen mit Wasser zerfällt die Verbindung schnell in Salzsäure, phosphorige Säure und metallisches Quecksilber; ähnlich zerlegend wirken Alkalien; auch die Feuchtigkeit der Luft bringt bei gewöhnlicher Temperatur langsam diese Zersetzung hervor; verdünnte Salpetersäure bildet Phosphorsäure unter Abscheidung von Quecksilberchlorür.

Phosphorsilber. Silber verbindet sich leicht bei nicht zu starkem Erhitzen direct mit Phosphor; ebenso bildet sich Phosphorsilber

beim Erhitzen von Silber mit Phosphorsäure und Kohle, oder beim Reduciren von phosphorsaurem Silberoxyd mit Kohle; es bildet sich aber nicht auf nassem Wege durch Fällen von Silbersalzen mit Phosphorwasserstoff, noch beim Zusammenbringen von reinem Phosphor mit metallischem Silber und gelöstem salpetersauren Silberoxyd.

Wird Silberpulver vorsichtig in Phosphordampf erhitzt, so bildet sich ein schwärzlichgraues Phosphorsilber, Ag_2P_3, von 4,63 specif. Gewicht (Schrötter).

Durch Reduciren von phosphorsaurem Silberoxyd mit $^1/_{12}$ Kohle wird ein Phosphorsilber von der Zusammensetzung wie das vorhergehende erhalten, es ist lose zusammengesintert, spröde, lässt sich jedoch mit dem Messer schneiden, auf dem Feilstrich hat es Silberglanz (Landgrebe).

Durch Erhitzen von Silber mit Phosphor oder mit Phosphorsäure und Kohle wird ein sprödes weisses halbkrystallinisches Phosphorsilber erhalten, welches auf dem Bruch körnig ist, und sich mit dem Messer schneiden lässt.

Das Phosphorsilber verliert bei hoher Temperatur seinen Phosphor.

Phosphorstrontian. Es wird in ähnlicher Weise wie Phosphorbaryum oder Phosphorcalcium dargestellt, und verhält sich diesen ähnlich.

Phosphorthorium. Wird Thorium im Phosphordampf erhitzt, so entsteht das Phosphorthorium unter Feuerentwickelung; es ist eine dunkelgraue graphitähnliche Masse von Metallglanz, welche von Wasser nicht verändert wird, an der Luft erhitzt aber zu phosphorsaurer Thorerde verbrennt.

Phosphortitan [1]. Wird phosphorsaures Titanoxyd mit etwas Kohle und Borax einer heftigen Weissglühhitze ausgesetzt, so bildet sich ein weisses metallisches Phosphortitan, welches spröde ist, körnigen Bruch hat, und vor dem Löthrohr schmilzt.

Wenn die braune amorphe Verbindung von Titanchlorid mit Phosphorwasserstoff (s. d. A.) mit überschüssigem Phosphorwasserstoffgas durch ein zum Glühen erhitztes Glasrohr geleitet wird, so bedeckt dieses sich mit einer dünnen Schicht von grauem halb metallischglänzendem Phosphortitan, dessen Zusammensetzung nicht ermittelt ist; es verbrennt auf schmelzendem Salpeter mit blendendem Glanz (Easter).

H. Rose erhielt bei der Sublimation des Titanchlorid-Phosphorwasserstoffs als Rückstand einen dünnen kupferfarbenen Ueberzug, den er für metallisches Titan hielt. Da aus der entsprechenden Ammoniakverbindung Stickstofftitan erhalten wird, welches früher noch als Titanmetal betrachtet ward, so hält Wöhler es für möglich, dass der Rückstand, welchen Rose beschreibt, Phosphortitan ist.

Beim Glühen von Titansäure mit Phosphorsäure und Kohle im Kohlentiegel konnte selbst bei der heftigsten Weissglühhitze kein Phosphortitan erhalten werden.

Phosphorvanadin. Vanadin verändert sich beim Glühen in Phosphordampf nicht. Wird phosphorsaures Vanadoxyd in einem Kohlentiegel einer heftigen Weissglühhitze ausgesetzt, so bleibt Phosphor-

---

[1] Annalen der Chemie und Pharm. Bd. LXXXVII. S. 375; Chem. Gazete. 1853. p. 427; Jahresbericht v. Liebig u. Kopp 1853. S. 352.

vanadin als eine nicht geschmolzene, poröse, graue Masse zurück, welche durch starkes Zusammendrücken die Farbe und den Glanz wie Graphit erhielt.

Phosphorwismuth. Bringt man zu schmelzendem Wismuth Phosphor, so destillirt dieser ab, und es bleibt kaum eine Spur im Metall zurück. Durch Fällen einer Wismuthlösung mittelst Phosphorwasserstoff erhält man schwarzes Phosphorwismuth, welches, bei Ausschluss der Luft erhitzt, allen Phosphor abgiebt.

Phosphorwolfram. Phosphorwolfram soll früher schon von Pelletier dargestellt seyn, es ist aber zuerst von Wright[1]) näher untersucht.

Wenn pulverförmiges metallisches Wolfram in einem Glasrohre in Phosphordampf erhitzt wird, so erfolgt die Vereinigung beider leicht, aber ohne Feuererscheinung; es bildet sich hier, $W_3 P_2$, als ein dunkelgraues, schwer oxydirbares Pulver (Wright).

Ein anderes phosphorärmeres Wolfram $W_4 P$ bildet sich bei Reduction von Wolframsäure und Phosphorsäure mit Kohle. Man erhält diese Verbindung, wenn man 9 Thle. geschmolzene Phosphorsäure mit 7 Thln. Wolframsäure in einem Kohlentiegel eine Stunde lang erhitzt, und zwar bei einer Hitze, bei welcher Nickel vollständig schmilzt. Man kann sich hiezu unreiner kalkhaltiger, im Thontiegel geschmolzener Phosphorsäure bedienen, und bei Anwendung der unreinen Säure soll das Product sogar in schöneren Krystallen erhalten werden. Es bildet sich eine zusammengesinterte, im Inneren hohle Masse, deren Rinde aus Phosphorwolfram, innig gemengt mit Schlackentheilen, besteht, die sich nicht wohl trennen lassen. Das Innere der Masse zeigt sich ähnlich den Drusenräumen, welche im Mineralreich vorkommen, ausgekleidet mit feinen prismatischen Krystallen von reinem Phosphorwolfram; diese Krystalle sind oft fast Zoll lang, es sind sechsseitige Prismen ganz von der Form des Gypses, sie haben eine dunkle Stahlfarbe und einen ausserordentlich lebhaften Metallglanz; ihr specif. Gewicht ist 5,20; sie leiten den elektrischen Strom. Bei Abschluss von Luft erhitzt, ist das Phosphorwolfram unveränderlich, auch an der Luft zum Glühen erhitzt, verändert es sich kaum, auf der Kohle im Sauerstoffstrom oder auf schmelzendem chlorsaurem Kali erhitzt, verbrennt es mit lebhaftem Glanz. Durch Schmelzen mit Salpeter wird es zersetzt; von Säuren, selbst von Königswasser, wird es nicht angegriffen. In verdünnter Säure entwickelt es in Berührung mit Zink Wasserstoffgas; die Lösung eines Kupfersalzes zersetzt es unter Abscheidung von Kupfer.

Phosphoryttrium. Wird Yttrium in Phosphordampf erhitzt, so bildet sich unter Feuerscheinung ein schwarzgraues Pulver von Phosphoryttrium, welches durch Wasser unter Entwickelung von Phosphorwasserstoffgas zersetzt wird.

Phosphorzink. Phosphorzink entsteht leicht unmittelbar aus den Elementen selbst, wie durch Reduction auf trockenem oder nassem Wege; es bilden sich aber ohne Zweifel verschiedene Producte, deren Zusammensetzung meistens nicht bestimmt ist.

Wird Zinkpulver in Phosphordampf erhitzt, so bildet sich ein graues

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXIX, S. 244. — Journ. für prakt. Chem. Bd. LIV, S. 136. — Pharm. Centralbl. 1851, S. 744.

Phosphorzink, $Zn_3 P$, von 4,76 specif. Gewicht, welches in Salzsäure leicht löslich ist (Schrötter).

Wird Phosphor in Stücken auf schmelzendes Zink geworfen, so entsteht ein bleigraues metallglänzendes, wenig dehnbares Phosphorzink, welches beim Feilen den Phosphorgeruch zeigt (Pelletier).

Ein anderes Phosphorzink wird erhalten, wenn 2 Thle. Zink mit 1 Thl. Phosphor in einer gläsernen beschlagenen Retorte destillirt werden, oder wenn man ein Gemenge von 6 Zinkoxyd, 6 Phosphorsäure und 1 Kohlenpulver in einer Retorte erhitzt; es sublimirt dann ein silberweisses, metallglänzendes Phosphorzink von muschligem Bruch.

Wird Chlorzink in einem Strom von Phosphorwasserstoffgas gelinde erhitzt und die Masse mit Wasser behandelt, so bleibt ein schwärzliches metallglänzendes Phosphorzink zurück, welches sich in Salzsäure nicht löst (H. Rose).

Phosphorzinn. Durch Erhitzen von Zinnfeile in Phosphordampf bildet sich Phosphorzinn von der Zusammensetzung $Sn_2 P$; es ist rein weiss, ausserordentlich theilbar und spröde, sein specif. Gewicht ist 6,56; in Salzsäure ist es leicht löslich, durch Salpetersäure wird es nicht verändert (Schrötter).

Wirft man Phosphor auf schmelzendes Zinn, so bildet sich Drittel-Phosphorzinn, $Sn_3 P$, als eine silberweisse, schmelzbare, krystallinische Verbindung, welche sich mit dem Messer schneiden lässt, und etwas hämmerbar ist.

Wird die Verbindung von Zinnchlorid mit Phosphorwasserstoff (s. b. Phosphorwasserstoffgas) mit Wasser übergossen, so bildet sich gelbes Phosphorzinn, $Sn_2 P_3$, welches sich an der Luft leicht oxydirt und, im Wasserstoff erhitzt, den Phosphor abgiebt unter Zurücklassung von Zinn (H. Rose).

Auch aus den Zinnoxyden wird durch Erhitzen mit Phosphor, oder mit Phosphorsäure und Kohle, oder mit Knochenasche, Sand und Kohle, Zinnphosphor erhalten.

Fe.

Phosphorochalcit. Ueber die wahre Zusammensetzung dieses Minerals herrschen, trotz der nicht wenig zahlreichen Analysen desselben, immer noch Zweifel. Die Resultate, welche verschiedene Analytiker bei seiner Zerlegung erhalten haben, sind folgende:

	PO_5	CuO	HO
1) P. von Virneberg bei Rheinbreitenbach, nach Arfvedson	24,70	68,20	5,97
2) Kupferphosphat v. Libethen, nach Kühn	24,13	69,61	6,26
3) Dihydrit v. Nischne-Tagilsk, nach Hermann	25,30	68,21	6,49
4) P. v. Virneberg bei Rheinbreitenbach, nach Kühn (3 Analysen)	21,52	68,74	8,64
5) P. v. ebendaher, nach Rhodius	20,4	70,8	8,4
6) Kupferphosphat v. Hirschberg im Voigtland, nach Kühn	20,87	71,73	7,40
7) P. v. Virneberg bei Rheinbreitenbach, nach Hermann	24,55	67,25	8,20
8) P. v. Nischne-Tagilsk, nach Demselben	23,75	68,75	7,50
9) P. v. ebendaher (andere Art), nach Demselben	23,47	67,73	8,80

10) P. v. Virneberg bei Rheinbreitenbach,
nach Lynn 21,69 62,85 15,45

Diese Analysen entsprechen folgenden Formeln:

$$(1 - 3) = 5\,CuO\,.\,PO_5 + 2\,HO \quad . \quad . \quad (I)$$
$$(4 - 6) = 6\,CuO\,.\,PO_5 + 3\,HO \quad . \quad . \quad (II)$$
$$(7 - 9) = 2(5\,CuO\,.\,PO_5) + 5\,HO \quad . \quad . \quad (III)$$
$$(10) = 5\,CuO\,.\,PO_5 + 5\,HO \quad . \quad . \quad (IV)$$

Welche von diesen Formeln die dem Phosphorochalcit zukommende sey, und ob hier mehrere einander ähnliche Mineralien irrthümlich für dieselbe Species angesehen wurden, lässt sich vor der Hand nicht mit Sicherheit entscheiden. Am meisten Wahrscheinlichkeit hat wohl die Formel (I) für sich, von welcher die Formel (III) nur im Wassergehalt etwas abweicht. Formel (II) entspricht vielleicht einem mit etwas Kupferoxydhydrat gemengten Mineral; und Formel (IV) ist einstweilen nur durch eine einzige — ältere — Analyse unterstützt. Der Phosphorochalcit kommt in kleinen, meist undeutlichen Krystallen vor, welche dem monoklinoëdrischen System angehören. Gewöhnlich bildet er kugelige, traubige und nierenförmige Aggregate von strahliger oder faseriger Textur und drusiger Oberfläche. Seine Farbe ist spangrün bis smaragdgrün und schwärzlichgrün. Härte wie Apatit. Specif. Gewicht = 4,1 — 4,3. Fettglänzend und wenig durchscheinend. Von Säuren wird er leicht gelöst; ebenso von Ammoniak. — Die beiden Hauptfundorte des Phosphorochalcits sind Rheinbreitenbach und Nischne-Tagilsk. *Th. S.*

Phosphoroxyd. Das Phosphoroxyd bildet die niedrigste Oxydationsstufe des Phosphors, seine Zusammgesetzung wird zu P_2O angegeben. Das Oxyd entsteht in geringer Menge stets, wenn man Phosphor an der Luft verbrennt; es bleibt hier als rothe Masse gemengt mit Phosphor und Phosphorsäure zurück, welche Beimengungen sich ihm durch Schwefelkohlenstoff und Wasser entziehen lassen; Schrötter hält es für möglich, dass das sogenannte Phosphoroxyd rother amorpher Phosphor sey, der hartnäckig etwas Phosphorsäure zurückhält. Allerdings lässt sich dafür anführen, dass das Oxyd mit dem amorphen Phosphor in vielen Eigenschaften übereinkommt, doch spricht andererseits auch manches gegen diese Annahme, so dass man dieses Oxyd einstweilen noch als ein selbstständiges gelten lassen muss.

Bei jedem raschen Verbrennen von Phosphor bleibt etwas rothe Masse zurück, welche durch Waschen mit Wasser, Trocknen und Behandeln mit Schwefelkohlenstoff gereinigt wird. In grösserer Menge erhält man das Oxyd, wenn man Phosphor unter Wasser schmilzt, und dann aus einer feinen Spitze Sauerstoff hinzutreten lässt; es verbrennt hier der Phosphor selbst unter Wasser mit starker Lichtentwickelung und unter Bildung eines rothen Pulvers von Phosphoroxyd, dem noch etwas unverbrannter Phosphor beigemengt seyn mag. Zum Reinigen kann man die trockene Masse mit einem Gemenge von Schwefelkohlenstoff und Alkohol ausziehen. Oder man lässt sie in einer hinreichend Feuchtigkeit und Sauerstoff enthaltenden Atmosphäre bei mittlerer Temperatur längere Zeit stehen, damit aller Phosphor sich oxydirt, wäscht dann den Rückstand mit Wasser ab, und trocknet ihn an der Luft. Auch durch Behandeln mit Phosphorchlorid (PCl_3) oder durch vorsich-

tiges Erhitzen in einem Strom von Wasserstoff lässt sich der reine Phosphor entfernen.

Auch die Jodsäuren verwandeln den Phosphor in Phosphoroxyd; man kocht den Phosphor mit einer Lösnng von Jodsäure oder Ueberjodsäure, oder mit einer Lösung von überjodsaurem Natron und Salpetersäure, oder mit jodsaurem Natron und Schwefelsäure, zerreibt das Product von unreinem Oxyd, kocht es dann nochmals mit der Säure, und wäscht es zuletzt aus (Benckiser).

Wenn man 5 Gramm Phosphor in einer Glaskugel von etwa $^1/_2$ Liter Inhalt durch Schmelzen auf der Oberfläche gleichmässig vertheilt, dann wenig salpetersaures Ammoniak hineinwirft, und die Stelle wo dieses liegt, vorsichtig erhitzt, so schlägt plötzlich eine rothe Flamme aus der Glaskugel, und diese erscheint mit rothem Phosphoroxyd überzogen (Marchand).

Das gewöhnliche Phosphoroxyd ist in Masse braunroth, oder in einzelnen Körnern schön roth; das Pulver ist gelb; es zeigt weder Geruch noch Geschmack; es ist in Wasser, Alkohol, Aether, flüchtigen und fetten Oelen unlöslich. Bei Abschluss der Luft in einer Atmosphäre von Wasserstoff oder Stickstoff erhitzt, bleibt es selbst bei 300° C. noch unverändert; über 350° C. zerfällt es in gewöhnlichen Phosphor, der überdestillirt, und Phosphorsäure, die zurückbleibt. An feuchter Luft oxydirt es sich sehr langsam, aber ohne zu leuchten. An der Luft erhitzt, verbrennt das Phosphoroxyd erst bei sehr hoher Temperatur, wahrscheinlich erst nachdem es in gewöhnlichen Phosphor und in Phosphorsäure zerfallen ist. Es verbrennt in trockenem Chlorgas sogleich zu Chlorphosphor unter Abscheidung von Phosphorsäure; auch Schwefel zersetzt es, aber erst beim Erhitzen bis zu seinem Schmelzpunkt; durch Salpetersäure oder Schwefelsäure wird es beim Erhitzen oxydirt; Salzsäure wirkt nicht ein; mit chlorsaurem Kali detonirt es leicht; Eisenoxydsalze werden beim Digeriren damit reducirt. Mit wässerigen Alkalien erhitzt, bildet sich phosphorsaures Alkali und fast reines Phosphorwasserstoffgas.

Gelbes Phosphoroxyd ist, wie es scheint, eine isomere Modification des rothen Oxyds; es mögen vielleicht in den beiden Verbindungen die zwei allotropischen Modificationen des Phosphors enthalten seyn. Das gelbe Oxyd ist 1837 von Leverrier zuerst dargestellt; es wird erhalten, wenn man in einen 1 Liter fassenden Glaskolben, der mit einem 25 Millimeter weiten und 1 Decimeter langen Hals versehen ist, eine Schicht von Phosphorchlorid (PCl_3) bringt, und dann so viele mit Papier gut abgetrockneter Phosphorstücke von je $^1/_2$ Gramm, dass die ganze Masse eine 20 Millimeter hohe Schicht bildet; auf die Masse giesst man dann noch etwas flüssiges Chlorid, so dass der Phosphor damit eben bedekt ist. Lässt man nun den Kolben offen am Tageslicht stehen, so nimmt der Phosphor bald Sauerstoff auf; es bildet sich auf der Oberfläche Phosphorsäure und zugleich setzt sich ein gelber Bodensatz von phosphorsaurem Phosphoroxyd ab. Nach etwa 48 Stunden hat sich reichlich von diesem gelben Niederschlag gebildet; man giesst dann das Phosphorchlorid ab, nimmt die Phosphorstücke mit dem gelben Ueberzuge heraus und bringt sie einzeln in kaltes Wasser; es bildet sich dann eine klare Lösung, welche vorsichtig von dem Phosphor abgegossen, und dann bis 80° C. erhitzt wird, wobei sich nun gelbes Phosphoroxydhydrat abscheidet, welches zuerst auf

einem Filter abgewaschen, und dann in einer Schale über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet wird (Leverrier).

Das Phosphoroxyd entsteht auch, wenn man Phosphorsulfür in einem Glase stehen lässt, welches so lose verschlossen ist, dass ein allmäliger Luftwechsel stattfinden kann. Es bildet sich hier unter dem Pfropf eine Schicht von phosphoriger Säure, ausserdem bedeckt sich der leere Theil des Rohrs, wie die Oberfläche der Flüssigkeit, mit einer braunen Schicht, welche beim Schütteln darin zu Boden sinkt. Wird diese braune Masse, welche wahrscheinlich schwefelsaures und phosphorsaures Phosphoroxyd ist, mit Wasser übergossen, so färbt sie sich schön gelb, und bildet eine gelbe Milch, welche beim Erwärmen auf 60° C. sich vollständig klärt unter Abscheidung von gelbem Phosphoroxydhydrat. Das Phosphorsulfür (PS) scheint daher die am wenigsten kostspielige Substanz zu seyn, Phosphoroxyd darzustellen (Berzelius).

Auch aus reinem Phosphor lässt sich das gelbe Phosphoroxyd darstellen, wenn man denselben in einen mit Kohlensäure gefüllten Kolben bringt, und durch Schmelzen auf der grossen Oberfläche des Kolbens vertheilt. Nach dem Erkalten wird zwischen Stöpsel und Flasche ein Papierstreif gebracht, um Luftwechsel darin möglich zu machen, und diese dann Wochen lang dem Licht ausgesetzt. Durch Waschen mit Wasser wird eine pomeranzenfarbige Milch erhalten, aus welcher gelbes Phosphoroxyd, gemengt mit etwas Phosphor, sich abscheidet; in einer feuchten Atmosphäre oxydirt sich der letztere und zerfliesst, und es bleibt so reines gelbes Oxyd zurück (Berzelius).

Das Phosphoroxyd ist ein gelbes schweres Pulver, im trockenen Zustande geruch- und geschmacklos; von Wasser wird es ein wenig gelöst; die wässerige Lösung schwärzt die Kupferoxydsalze, in Alkohol oder Aether ist es unlöslich; bis zu 300° C. erhitzt, geht es in das indifferente rothe Oxyd über.

Das Phosphoroxydhydrat $P_2O . 2HO$, wird beim Erhitzen ursprünglich als eine voluminöse gelbe Masse abgeschieden; es lässt sich mit Wasser längere Zeit selbst kochen, ohne sein Wasser zu verlieren; beim Trocknen, auch nur bei gewöhnlicher Temperatur, wird es schnell zersetzt, und das Hydratwasser abgeschieden; selbst unter 0° C. durch Gefrieren erfolgt dessen Abscheidung. Feuchtes Lackmuspapier wird durch Phosphoroxydhydrat geröthet.

Im Dunkeln lässt das Phosphoroxydhydrat sich aufbewahren, unter Einfluss des Sonnenlichts oxydirt es sich schnell und entwickelt zugleich Phosphorwasserstoff.

Das gelbe Phosphoroxyd und sein Hydrat verbinden sich beim Zusammenbringen mit einer schwachen Lösung von reinem fixem oder flüchtigem Alkali mit der Base zu einem schwarzen pulverförmigen, in Wasser fast unlöslichen Körper; doch ist dieses Phosphoroxyd-Alkali nicht ganz unlöslich in Wasser, und die wässerige Lösung wird durch Kupfersalze z. B. geschwärzt. Längere Zeit in Berührung mit Wasser, zerlegt es sich, es bildet sich phosphorsaures Alkali, Phosphoroxydhydrat scheidet sich ab, und reines Wasserstoffgas entweicht. Das Phosphoroxyd-Kali lässt sich deshalb nicht trocknen, weil es sich schneller oxydirt. In weingeistiger Kalilösung löst das Phosphoroxydhydrat sich mit rother Farbe auf; bei Zusatz von überschüssigem Phosphoroxyd bildet sich wieder die fast unlösliche schwarze Verbindung.

Wasserfreies gelbes Phosphoroxyd absorbirt gegen 5 Proc. Ammo-

niakgas, welches nur zum Theil an der Luft wieder abdampft, sich durch verdünnte Säure aber vollständig ausziehen lässt. Die Oxyde von leicht reducirbaren Metallen, die des Kupfers, Silbers, Quecksilbers u. a., zerfallen mit Phosphoroxyd schnell in Phosphormetalle und phosphorsaures Metalloxyd.

Bei der Oxydation des Phosphors unter einer Schicht von flüssigem Phosphorchlorid bildet sich zuerst eine gelbe in Wasser lösliche Masse, nach Leverrier, phosphorsaures Phosphoroxyd, $P_2O . PO_5$. Zur Reindarstellung dieser Verbindung wird das Rohproduct, ohne es mit Wasser in Berührung zu bringen, mit Aether ausgewaschen, dann in sehr wenig absolutem Alkohol gelöst und wieder mit Aether gefällt, darauf über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet. Das phosphorsaure Phosphoroxyd ist eine, je nachdem directes oder nur zerstreutes Licht einwirkt, mehr rothe oder gelbe amorphe, leicht zerreibliche Masse, welche sich in Wasser wie in Alkohol löst; die wässerige Lösung zersetzt sich langsam in der Kälte, rasch in der Wärme in gelöst bleibende Phosphorsäure und sich abscheidendes Phosphoroxydhydrat. Die wässerige Lösung des phosphorsauren Phosphoroxyds färbt sich beim Sättigen mit Alkali braun, erst beim Erhitzen schlägt sich jedoch Phosphoroxyd-Alkali nieder. *Fe.*

Phosphoroxybromid s. Phosphorbromide.

Phosphoroxychlorid s. Phosphorchloride.

Phosphorperbromid, -perchlorid, -persulfid s. Phosphorbromide, -chloride, -sulfurete.

Phosphorsäuren. Der Phosphor bildet mit dem Sauerstoff vier Oxyde, von denen das niedrigste das Phosphoroxyd (s. d. Art.) eigentlich ein indifferentes Oxyd ist, wenn es sich auch unter Umständen mit Basen wie auch mit Säuren verbinden soll. Die höheren Oxyde des Phosphors sind Säuren, es sind

die unterphosphorige Säure, im hypotetisch wasserfreien Zustande PO,
die phosphorige Säure, im wasserfreien Zustande PO_3,
die Phosphorsäure, im wasserfreien Zustande PO_5.

Bei der Oxydation des Phosphors durch freies Sauerstoffgas in höherer Temperatur entsteht vorzugsweise die höchste Oxydationsstufe, die Phosphorsäure, nur bei Mangel an Sauerstoff und bei niedriger Temperatur wird die phosphorige Säure gebildet, nie aber entsteht hier die unterphosphorige Säure.

Der Phosphor oxydirt sich ferner leicht auf Kosten verschiedener Oxyde, er zerlegt namentlich die Oxyde des Stickstoffs, ferner die Schwefelsäure, bei stärkerem Erhitzen auch die Kohlensäure der kohlensauren Alkalien, diese unter Abscheidung von Kohle; er zerlegt ferner die salpetersauren, jodsauren und bromsauren Salze, indem sich phosphorsaure Salze bilden. Beim Erhitzen vieler Metalloxyde mit Phosphor entsteht phosphorsaures Metalloxyd neben Phosphormetall.

Bei gleichzeitiger Einwirkung von starken Basen wirkt der Phosphor selbst zerlegend auf das Wasser ein, indem hier neben einer Wasserstoffverbindung des Phosphors unterphosphorige Säure entsteht.

Von den Säuren des Phosphors ist die höchste, die Phosphorsäure, die beständigste; die niederen Oxydationsstufen haben grosse Neigung

sich höher zu oxydiren, sowohl durch Aufnahme von freiem Sauerstoff, wie durch Zerlegung anderer Oxyde, ja selbst des Wassers; die unterphosphorige und die phosphorige Säure wirken daher stark reducirend, die Säuren selbst gehen dabei in Phosphorsäure über.

Unterphosphorige Säure.

Hypophosphorige Säure. Diese Sauerstoffsäure des Phosphors ward 1826 von Dulong entdeckt; nach ihm sollte sie die Formel P_2O_3 haben; H. Rose fand bei einer späteren Untersuchung, dass die Zusammensetzung der Säure PO sey; zuletzt hat Wurtz die Verbindung untersucht, und nach ihm ist die in den Salzen enthaltene Säure, welche er als wasserfreie bezeichnet, $= 2\,HO\,.\,PO$ (s. bei unterphosphorigsaure Salze).

Die unterphosphorige Säure bildet sich neben Phosphorwasserstoffgas bei gleichzeitiger Einwirkung von Alkalien und Phosphor auf Wasser, sowie beim Zersetzen von Phosphoralkalimetall mittelst Wasser. Man kann hier annehmen, dass das Phosphorcalcium z. B. unter Aufnahme von Wasser unmittelbar zerfällt in unterphosphorigsaures Salz und Phosphorwasserstoffgas:

$$2\,CaP + 5\,HO = H_3P + \underbrace{CaO\,.\,(PO,\,2\,HO)}_{\text{unterphosphorigsaurer Kalk.}} + CaO.$$

Nach Paul Thénard geht aber die Zersetzung in der Weise vor sich, dass sich bei Einwirkung des Wassers auf das Phosphorcalcium zuerst flüssiger Phosphorwasserstoff (H_2P) bildet, durch dessen Zersetzung dann neben dem Gas starrer Phosphorwasserstoff (HP_2) entsteht, welche letztere Verbindung unter Einfluss des freien Kalks und des Wassers in freien Wasserstoff und unterphosphorigsaures Salz zerfällt (s. Phosphorwasserstoff).

Zur Bereitung von unterphosphorigsaurer Säure stellt man zuerst unterphosphorigsaures Salz dar, indem man eine wässerige oder weingeistige Lösung von fixem Alkali mit Phosphor erhitzt, bis dieser gelöst ist. Zweckmässig lässt sich auch Kalk oder Baryt anwenden; man kocht den Phosphor mit Wasser und überschüssigem Baryt, bis aller Phosphor gelöst ist, und die Entwickelung von Phosphorwasserstoffgas aufgehört hat; aus dem Filtrat wird durch Kohlensäure der Ueberschuss des Baryts gefällt, und nach dem Erwärmen die vom kohlensauren Baryt abfiltrirte Salzlösung eingedampft; das so erhaltene reine Barytsalz wird in Wasser gelöst, mit ein wenig überschüssiger Schwefelsäure der Baryt gefällt, die Flüssigkeit dann mit etwas kohlensaurem Blei geschüttelt und aus dem Filtrat das Blei durch Schwefelwasserstoffgas entfernt.

Die so erhaltene Lösung von unterphosphoriger Säure wird durch vorsichtiges Abdampfen im Wasserbade in Form eines dünnen sauren Syrups erhalten; er schmeckt scharf sauer und beissend; wird die Säure zu weit concentrirt, so zersetzt sie sich, und es bildet sich mit Hülfe der Elemente des Wassers Phosphorwasserstoffgas und Phosphorsäurehydrat:

$$\underbrace{2\,(HO\,.\,(PO,\,2\,HO))}_{\text{unterphosphorige Säure}} = \underbrace{H_3P}_{\text{Phosphorwasserstoff}} + \underbrace{3\,HO\,.\,PO_5}_{\text{Phophorsäurehydrat.}}$$

Die unterphosphorige Säure ist für sich wenig beständig, sie zeigt namentlich grosse Begierde Sauerstoff aufzunehmen, und wirkt daher im hohen Grade reducirend; Salpetersäure und wässeriges Chlor verwandeln sie in Phosphorsäure; Schwefelsäure wird dadurch zu schwefliger Säure, theilweise selbst zu Schwefel reducirt; aus gelöstem schwefelsauren Kupferoxyd scheidet sich beim Erwärmen mit unterphosphoriger Säure metallisches Kupfer ab, indem sich Phosphorsäure bildet; in Berührung mit Bleihyperoxyd bildet sie phosphorigsaures Bleioxyd (Wurtz); aus Quecksilberchlorid schlägt sich bei Zusatz der Säure zuerst Quecksilberchlorür, dann metallisches Quecksilber nieder; aus Gold- und Silberlösungen scheiden sich auf Zusatz der Säure die reinen Metalle ab.

Unterphosphorigsaure Salze; Hypophosphorigsaure Salze. Die unterphosphorigsauren Salze bilden sich direct bei Einwirkung von Alkali und Phosphor auf Wasser, oder beim Behandeln von Phosphormetall mit Wasser; nach diesen Methoden lassen sich die alkalischen Salze der Säure erhalten. Sie werden, wie auch die meisten anderen Salze, zum Theil aus dem Baryt- oder Kalksalz durch doppelte Wahlverwandtschaft dargestellt; so mittelst der schwefelsauren, kohlensauren oder oxalsauren Salze; oder durch Digeriren der Oxyde, der Oxydhydrate oder ihrer kohlensaurer Salze mit der freien unterphosphorigen Säure; leicht reducirbare Oxyde, wie Silberoxyd, Quecksilberoxyd u. a. wirken sogleich oxydirend auf die Säure, und können daher keine Salze bilden. Die freie Säure löst einzelne Metalle, wie Eisen, Zink u. a., unter Wasserstoffentwickelung schon in der Kälte.

In den unterphosphorigsauren Salzen ist 1 Aeq. Säure ($\text{P}O$) mit 1 Aeq. Base (RO) verbunden; sie enthalten jedoch alle ausserdem Wasser, von dem ein Theil sich durch Trocknen bei 100° C. wie gewöhnliches Krystallwasser entfernen lässt; während ein anderer Theil ohne Zersetzung nicht ausgetrieben werden kann. Nach H. Rose beträgt die Menge desselben 3 Aeq. auf 2 Aeq. Salz, so dass dessen Zusammensetzung also $2(RO \,.\, \text{P}O) + 3\,\text{H}O$ ist. Nach Wurtz enthalten die Salze im getrockneten Zustande 2 Aeq. Wasser, welche zur Constitution derselben oder vielmehr zur Constitution der Säure selbst gehören, so dass die Zusammensetzung der letzteren in den trockenen Verbindungen $= 2\,\text{H}O \,.\, \text{P}O$ ist. Nach seiner Ansicht hat die Säure wahrscheinlich die Formel PH_2O_3, d. h. er sieht sie an als eine Verbindung von $3\,O$ mit dem Radical (PH_2), welches der von Paul Thénard entdeckte flüssige Phosphorwasserstoff ist. Vielleicht ist die Säure $\text{P}\left\{\begin{matrix}O_3\\ \text{H}_2\end{matrix}\right\}$, d. h. eine Phosphorsäure, in welcher $2\,O$ durch $2\,\text{H}$ vertreten sind. Man könnte die Salze auch als 2 Aeq. basisches Wasser enthaltend, ähnlich den entsprechenden phosphorsauren Salzen $= \left\{\begin{matrix}RO\\ 2\,\text{H}O\end{matrix}\right\} . \text{P}O$ bezeichnen; da indess das Wasser bis jetzt durch andere Oxyde nicht vertreten werden konnte, so ist diese Ansicht wenig wahrscheinlich.

Die unterphosphorigsauren Salze sind meist nicht krystallisirbar, sie sind alle in Wasser, viele auch in Weingeist löslich; einzelne Salze sind im hohen Grade zerfliesslich; das Bleisalz ist weniger leicht löslich, als die übrigen Salze dieser Säure.

Die trockenen Salze halten sich an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur unverändert; beim Erhitzen entweicht zuerst das Krystallwasser, und bei stärkerem Erhitzen auch ein Theil des Constitutionswassers, wobei die Salze sich zugleich zersetzen in entweichendes Phosphorwasserstoffgas und in zurückbleibendes zweibasisches phosphorsaures Salz:

$$\underbrace{2(BaO . PO, 2HO)}_{\text{unterphosphorigsaurer Baryt}} = \underbrace{2BaO . PO_5}_{\text{phosphorsaurer Baryt}} + HO + \underbrace{H_3P}_{\text{Phosphorwasserstoff.}}$$

Der entweichende Phosphorwasserstoff ist meistens selbstentzündlich, zum Theil wohl in Folge der zur Zersetzung nöthigen hohen Temperatur; er enthält häufig etwas Wasserstoffgas beigemengt. Der Rückstand ist meistens mit etwas rothes Phosphoroxyd (rothem Phosphor) gemengt, wodurch er noch gefärbt erscheint, wenn auch das phosphorsaure Salz für sich farblos ist (H. Rose).

In wässeriger Lösung oxydiren die unterphosphorigsauren Salze sich schon an der Luft leicht, besonders in der Wärme; es bilden sich hier unter Sauerstoffaufnahme zunächst phosphorigsaure Salze, welche dann durch weitere Oxydation in phosphorsaure Salze übergehen. Die neutralen Lösungen der unterphosphorigsauren Alkalien lassen sich bei Abschluss der Luft ohne Veränderung erhitzen; enthalten sie überschüssiges Alkali, so wird Wasser zerlegt, es bildet sich zuerst phosphorigsaures und bei längerer Einwirkung phosphorsaures Alkali, zugleich entweicht Wasserstoffgas:

$$\underbrace{KO . (PO, 2HO)}_{\text{unterphosphorigsaures Kali}} + 2(KO . HO) = \underbrace{3KO . PO_5}_{\text{phosphorsaures Kali.}} + 4HO$$

Die unterphosphorigsauren Salze wirken auf Quecksilber-, Silber-, Goldsalze u. s. w. reducirend wie die freie Säure. Sie werden durch Salpetersäure oder wässeriges Chlor in phosphorsaure Salze verwandelt. Beim Erhitzen mit Salpeter oder chlorsaurem Kali verbrennen sie mit glänzendem Licht.

Unterphosphorigsaures Aethyloxyd ist bis jetzt noch nicht dargestellt. Destillirt man unterphosphorigsaures Natron mit Schwefelsäure und Alkohol, so findet eine heftige Reaction statt, die sich selbst zur Explosion steigern kann; hierbei wird die Schwefelsäure zu schwefliger Säure und selbst zu Schwefel reducirt.

Durch Destillation von unterphosphorigsaurem Natron mit schwefelweinsaurem Kalk bildet sich ein ölartiges Product von Knoblauchgeruch, welches sich mit Quecksilberoxyd verbindet (Wurtz).

Unterphosphorigsaures Ammoniak: $NH_4O . (PO, 2HO)$. Das Salz wird durch Zersetzung des unterphosphorigsauren Baryts mittelst schwefelsauren Ammoniaks, Abdampfen der Lösung zur Trockne und Ausziehen mit Weingeist erhalten. Es krystallisirt in grossen sechsseitigen Blättchen, es ist in Wasser und auch in absolutem Weingeist löslich, an der Luft zerfliesst es; bei 100° C. verändert es sich nicht, bei 200° C. schmilzt es, bei 240° C. zersetzt es sich.

Unterphosphorigsaurer Baryt: $BaO . (PO, 2HO) + HO$. Zur Darstellung dieses Salzes wird Phosphor mit überschüssigem Barytwasser erhitzt; es ist nicht nöthig, die Flüssigkeit zum Kochen zu bringen, da die Bildung des Salzes schon bei viel niedrigerer Temperatur erfolgt. Die filtrirte Flüssigkeit wird mit Kohlensäure behandelt,

dann erwärmt, filtrirt und zum Krystallisiren abgedampft. Statt des Barytwassers kann man eine gelbe Lösung von gewöhnlichem Schwefelbarium nehmen; beim Erhitzen derselben mit Phosphor entfärbt sich die gelbe Flüssigkeit, es entwickelt sich Phosphorwasserstoff, Schwefelwasserstoff und reines Wasserstoffgas. Nach vollendeter Einwirkung enthält die Lösung neben dem unterphosphorigsauren Baryt Bariumsulfhydrat; dieses letztere Salz wird durch Digestion mit kohlensaurem Bleioxyd zersetzt; das Filtrat enthält dann nur noch das unterphosphorigsaure Salz, welches zuletzt durch Verdampfen krystallisirt erhalten wird.

Das Barytsalz kann auch durch Auflösen von Phosphorbarium in Wasser, Filtriren und Abdampfen der Lösung erhalten werden. Der unterphosphorigsaure Baryt krystallisirt bald mit 3 bald mit 2 Aeq. Wasser.

Das Salz $BaO . (PO, 2 HO) + HO$ krystallisirt beim Erkalten einer heiss gesättigten Lösung, oder wenn seine wässerige Lösung langsam bis zur anfangenden Trübung mit Weingeist versetzt wird. Die Krystalle sind meist perlmutterglänzende biegsame, luftbeständige Nadeln; sie lösen sich in 3 Thln. kochendem, und 3,5 Thln. kaltem Wasser; in Weingeist sind sie unlöslich. Bei 100° C. verlieren sie 1 Aeq. Krystallwasser.

Das Salz $BaO . (PO, 2 HO)$ bleibt beim Austrocknen des vorigen zurück; es krystallisirt unmittelbar von dieser Zusammensetzung, wenn man die Lösung im Vacuum über Schwefelsäure verdampft; oder wenn man die Lösung des Barytsalzes mit überschüssiger unterphosphoriger Säure versetzt, und dann in der Wärme abdampft. Die Krystalle sind glänzende quadratische Tafeln, welche sich auch bei 100 C. nicht verändern; durch stärkeres Erhitzen werden sie zersetzt.

Wird die concentrirte Lösung des Barytsalzes mit Kalihydrat versetzt, so entwickelt sich beim Erwärmen schnell Wasserstoff, und es scheidet sich phosphorigsaurer Baryt ab.

Unterphosphorigsaure Beryllerde. Sättigt man die wässerige Lösung der freien Säure mit Beryllerdehydrat, und verdampft die filtrirte Flüssigkeit im luftleeren Raume über Schwefelsäure, so bleibt ein dicker Schleim zurück, der allmälig zu einer auf dem Bruch glasigen Masse austrocknet.

Unterphosphorigsaures Bleioxyd: $PbO . (PO, 2 HO)$. Am leichtesten stellt man dieses Salz dar durch Digeriren der unterphosphorigen Säure mit kohlensaurem Bleioxyd. Oder man löst Bleioxyd in der wässerigen Säure; hierbei löst sich aber leicht ein Ueberschuss des Metalloxyds, und die basisch reagirende Lösung muss dann mit freier Säure bis zur schwach sauren Reaction versetzt werden, weil beim Abdampfen der basischen Flüssigkeit das Salz sich zersetzt in phosphorsaures Bleioxyd und metallisches Blei.

Durch Abdampfen der filtrirten schwach sauren Salzlösung wird das unterphosphorigsaure Bleioxyd in kleinen, schwach rhombischen Säulen erhalten, die oft zu Blättern verbunden sind.

Das Bleisalz ist schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich; die Lösung röthet Lackmus schwach; in Weingeist löst es sich nicht, und wird aus der wässerigen Lösung durch Alkohol in perlmutterglänzenden Schuppen erhalten. Es verändert sich nicht bei 100° C., bei stärkerer Hitze wird es zersetzt.

Die wässerige Lösung des Salzes löst leicht noch Bleioxyd auf, und reagirt dann alkalisch; schon bei längerem Stehen, schneller in der Wärme zersetzt sie sich dann, indem sich phosphorigsaures Bleioxyd als ein sandartiges Pulver abscheidet. Dieselbe Zersetzung, wie durch Bleioxyd, erleidet die Lösung nach Zusatz von basisch-essigsaurem Bleioxyd.

Wird die wässerige Lösung des neutralen Salzes mit etwas Ammoniak versetzt, so scheidet sich nur etwas Bleioxydhydrat ab; aus dem klaren Filtrat, welches vielleicht ein Doppelsalz enthält, scheiden sich beim Kochen Flocken ab, welche ein basisches Salz, $6\,PbO.(PO, 2\,HO) + 4\,HO$, seyn sollen (H. Rose).

Unterphosphorigsaures Chromoxyd: $Cr_2O_3 . 2\,(PO, 2\,HO) + 6\,HO$. Das Salz wird durch Zersetzung des Barytsalzes mit schwefelsaurem Chromoxyd erhalten; die grüne Lösung giebt beim Abdampfen eine amorphe, dunkelgrüne, rissige Masse; sie verliert, bis 200° C. erhitzt, Wasser, und ist dann in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich.

Unterphosphorigsaures Eisenoxyd. Wird Eisenoxydhydrat mit wässeriger unterphosphoriger Säure erhitzt, so findet eine Zersetzung statt, und es bilden sich phosphorsaures Eisenoxyd und unterphosphorigsaures Eisenoxydul. Digerirt man frisch gefälltes Eisenoxydhydrat mit wässeriger unterphosphoriger Säure in der Kälte, so löst es sich langsam, aber ohne Zersetzung auf, es scheidet sich dann unterphosphorigsaures Eisenoxyd als ein weisses Salz ab, welches sich in der freien Säure wenig löst.

Unterphosphorigsaures Eisenoxydul: $FeO . (PO, 2\,HO) + 6\,HO$. Metallisches Eisen löst sich in der wässerigen Säure unter Wasserstoffentwickelung auf; beim Abdampfen der Lösung im Vacuum über Schwefelsäure krystallisirt das Salz in grossen grünen Octaëdern; bei 100° C. verliert es 6 Aeq. Wasser. Im feuchten Zustande oxydirt es sich an der Luft sehr rasch.

Unterphosphorigsaures Kadmiumoxyd. Dieses Salz wird durch Auflösen des kohlensauren Kadmiumoxyds in der kalten wässerigen Säure, und Abdampfen des Filtrats unter der Luftpumpe in kleinen undeutlichen Krystallen erhalten.

Unterphosphorigsaures Kali: $KO . (PO, 2\,HO)$. Dieses Salz bildet sich bei der Einwirkung von Phosphor auf wässerige oder weingeistige Kalilösung. Um es auf diesem Wege darzustellen, wird die Flüssigkeit gekocht, so lange sich Phosphorwasserstoff entwickelt; die Lösung wird dann von ungelöstem Phosphor abgegossen, und mit überschüssigem doppelt-kohlensauren Kali versetzt, um alles kaustische Kali in kohlensaures zu verwandeln. Durch Abdampfen und Behandeln mit starkem heissen Weingeist trennt man das unterphosphorigsaure Salz von dem in Weingeist unlöslichen kohlensauren Kali; es krystallisirt beim Erkalten der Lösung. Man kann das Kalisalz auch leicht durch doppelte Zersetzung des Barytsalzes mit schwefelsaurem Kali, oder des Kalksalzes mit kohlensaurem Kali darstellen; durch Behandlung mit heissem Alkohol wird es rein erhalten.

Das unterphosphorigsaure Kali bildet meist eine undurchsichtige, undeutlich krystallinische Masse, zuweilen entstehen sechsseitige Tafeln, es ist sehr zerfliesslich, und zerfliesst schneller noch als Chlorcalcium; es ist leicht löslich in Wasser, wie in schwachem, weniger

leicht in absolutem Alkohol; in Aether ist es unlöslich. Bei 100⁰ C. wird das Salz nicht verändert und verliert nichts am Gewicht.

Unterphosphorigsaurer Kalk: CaO . (PO, 2 HO). Zur Darstellung dieses Salzes kocht man Phosphor mit überschüssiger Kalkmilch, unter fortwährender Ersetzung des verdampften Wassers, bis er vollkommen gelöst ist; die Flüssigkeit wird filtrirt, das Filtrat mit Kohlensäure gesättigt, und nach dem Erwärmen zur Abscheidung des kohlensauren Kalks filtrirt, dann in der Wärme oder im luftverdünnten Raum abgedampft.

Auch durch Auflösen von Phosphorcalcium in Wasser, Behandeln der Auflösung mit Kohlensäure, Filtriren und Abdampfen wird das Kalksalz leicht rein erhalten.

Es bildet farblose durchsichtige Krystalle, die, nach H. Rose, rectanguläre Säulen sind, mit zwei breiten, glatten, perlmutterglänzenden Flächen, während die übrigen Seiten glasglänzend und weniger glatt sind. Nach Wurtz krystallisirt das Salz in schiefen sechsseitigen Säulen. Es schmeckt bitter und ist luftbeständig; es löst sich in 6 Thln. kaltem und nicht viel weniger heissem Wasser; es ist nicht in starkem, und nur wenig in schwachem Weingeist löslich. Die Krystalle verlieren bei etwa 300⁰ C. noch kein Wasser, bei höherer Temperatur zersetzen sie sich.

Unterphosphorigsaures Kupferoxyd: CuO . (PO, 2 HO). Das Kupfersalz wird leicht in Lösung erhalten, wenn man Kupferoxydhydrat in der Kälte in wässeriger unterphosphoriger Säure löst, oder die Lösung des Barytsalzes mit schwefelsaurem Kupferoxyd zersetzt. Die blaue Lösung zersetzt sich, wenn sie sehr verdünnt ist, selbst in der Hitze kaum; wenn sie weniger verdünnt ist, zersetzt sie sich bald, schnell schon bei 60⁰ C., und es scheidet sich dabei metallisches Kupfer (H. Rose) oder Kupferwasserstoff (Wurtz) ab. Beim Abdampfen der Lösung im luftleeren Raum wird das Salz zuweilen, unter nicht näher angegebenen Verhältnissen, in blauen Krystallen erhalten (Wurtz).

Unterphosphorigsaures Kobaltoxydul: CuO . (PO, 2 HO) + 6 HO. Diese Verbindung wird durch Auflösen von frisch gefälltem Kobaltoxydulhydrat in der Säure, oder durch Zersetzung des Barytsalzes mit schwefelsaurem Kobaltoxydul erhalten. Beim Abdampfen der Lösung krystallisirt es in rothen Octaëdern, die an der Luft verwittern, und bei 100⁰ C. 6 Aeq. Krystallwasser verlieren. In Wasser sind sie leicht löslich.

Erhitzt man eine Lösung von unterphosphorigsaurem Kalk mit oxalsaurem Kobaltoxydul, so erfolgt selbst nach längerer Zeit keine vollständige Zersetzung; das durch Abdampfen des Filtrats erhaltene Kobaltsalz soll nur 3 Aeq. Krystallwasser enthalten und weniger leicht als das vorhergehende Salz verwittern.

Unterphosphorigsaure Magnesia: MgO . (PO, 2 HO) + 6 HO. Man stellt dieses Salz aus dem Baryt- oder Kalksalz durch schwefelsaure oder oxalsaure Magnesia dar. Es krystallisirt beim Abdampfen des Filtrats in grossen, regelmässigen, harten Octaëdern, die im Wasser leicht löslich sind, an der Luft verwittern. Bei 100⁰ C. verliert das Salz 5 Aeq., bei 180⁰ C. auch das sechste Aequivalent Wasser.

Unterphosphorigsaures Manganoxydul: MnO . (PO, 2 HO) + HO. Man stellt dieses Salz in gleicher Weise wie das Magnesiasalz

dar; es krystallisirt schwierig in rosenfarbenen Skalenoëdern, verändert sich an der Luft nicht; erst bei 100° C. verliert es 1 Aeq. Wasser.

Unterphosphorigsaures Mesityloxyd, saures, s. Mesityl-unterphosphorige Säure Bd. V, S. 207.

Unterphosphorigsaures Natron. Dieses Salz bildet sich bei Einwirkung wässeriger oder weingeistiger Natronlösung auf Phosphor; es lässt sich leicht auch aus dem Baryt- oder Kalksalz durch doppelte Wahlverwandtschaft darstellen.

Das unterphosphorigsaure Natron krystallisirt in perlmutterglänzenden, rectangulären Tafeln; es ist zerfliesslich, wenn auch nicht in solchem Grade wie das Kalisalz; in Wasser und Weingeist ist es leicht löslich.

Unterphosphorigsaures Nickeloxydul: $NiO . (PO, 2HO) + 6HO$. Das Salz wird wie das Kobaltsalz erhalten. Es krystallisirt in grünen Würfeln oder Octaëdern; verliert bei 100° C. 6 Aeq. Wasser. Werden die feuchten Krystalle auf 120° C., oder wird ihre Lösung auf 100° C. erhitzt, so zersetzt es sich theilweise, indem sich metallisches Nickel ausscheidet und Wasserstoffgas entweicht.

Unterphosphorigsaurer Strontian: $SrO . (PO, 2HO)$. Man kann dieses Salz in gleicher Weise wie das Barytsalz darstellen, mittelst Strontianhydrats oder Schwefelstrontiums. Beim Verdampfen der Lösung wird das Salz in warzenförmigen Krystallen erhalten, welche in Wasser leicht löslich sind, in Alkohol sich aber nicht lösen; an der Luft sind sie beständig, bei 100° C. nehmen sie nicht an Gewicht ab.

Unterphosphorigsaure Thonerde. Löst man Thonerdehydrat in kalter wässeriger Säure, und dampft das Filtrat unter der Luftpumpe ein, so wird ein dicker Schleim erhalten, der an der Luft allmälig zu einer gummiähnlichen, glänzenden, spröden Masse eintrocknet, welche sich an der Luft nicht verändert.

Unterphosphorigsaures Zinkoxyd: $ZnO . (PO, 2HO) + HO$ (oder $+ 6HO$). Das Salz kann durch Auflösen von Zink oder Zinkoxyd in der freien Säure, oder durch Zersetzung des Barytsalzes mittelst schwefelsauren Zinkoxyds dargestellt werden. Durch Abdampfen der Lösung wird er krystallisirt erhalten; hierbei scheidet es sich in zwei verschiedenen Krystallformen ab; theils bildet sich das Salz $ZnO . (PO, 2HO) + 6HO$ in regelmässigen Octaëdern, welche leicht effloresciren, und schon beim Pressen zwischen Papier Wasser verlieren, theils bilden sich rhomboëdrische Krystalle von der Zusammensetzung $ZnO . (PO, 2HO) + HO$, welche an der Luft unveränderlich sind. Das octaëdrische Salz bildet sich hauptsächlich beim freiwilligen Verdunsten einer nicht zu concentrirten Lösung, es verliert bei 100° C. 6 Aeq. Wasser.

Das Zinksalz ist leicht in Wasser löslich.

Phosphorige Säure.

Die phosphorige Säure ist früher von Humphry Davy, später von Dulong, dann genauer von H. Rose, und zuletzt von Wurtz untersucht. Ihre Zusammensetzung ist im wasserfreien Zustande $= PO_3$, das trockene Hydrat hat die Formel $3HO . PO_3$. Die phosphorige Säure entsteht leicht durch Oxydation des Phosphors bei niedriger Temperatur an freier Luft, oder wenn Phosphor bei schwachem

Luft- oder Sauerstoffzutritt nicht zu stark erhitzt wird. In einem wie in dem anderen Fall bildet sich gleichzeitig immer etwas Phosphorsäure, und zugleich zieht die Masse begierig Wasser an, daher sie schwierig wasserfrei zu erhalten ist. Die bei der langsamen Oxydation des Phosphors sich bildende unreine phosphorige Säure ward schon früher von der Phosphorsäure verschieden erkannt, die Verbindungen dieser unreinen Säure wurden von Fourcroy und Vauquelin untersucht; Humphry Davy stellte zuerst reine phosphorige Säure durch Zersetzung von Phosphorchlorid mit Wasser dar.

Die besonders im Dunkeln mit schwachem grünlichen Schein leuchtenden, nach Knoblauch riechenden Nebel, welche sich bilden, wenn man Phosphor bei gewöhnlicher mittlerer Temperatur in einer sauerstoffhaltenden Atmosphäre bringt, bestehen aus phosphoriger Säure, welche sich hauptsächlich im feuchten Zustande leicht weiter oxydirt, so dass dann Gemenge von Phosphorsäure mit phosphoriger Säure erhalten werden (s. Phosphorsäure, Darstellung).

Wässerige phosphorige Säure bildet sich rein bei der Zersetzung des flüssigen Phosphorchlorids (PCl_3) mittelst Wasser. Oxydirt man Phosphor mittelst verdünnter Salpetersäure, so entsteht auch phosphorige, aber zugleich Phosphorsäure, um so mehr von letzterer, je concentrirter die Salpetersäure war.

Zur Darstellung von trockener phosphoriger Säure bringt man ein Stück trockenen Phosphors in eine etwa 10 Zoll lange, aber nur $^1/_2$ Zoll weite Glasröhre, welche an einem Ende so weit zusammengeschmolzen ist, dass die Oeffnung noch die Grösse eines Stecknadelknopfes hat; ihr anderes Ende wird mit einem Aspirator verbunden, und dann der Phosphor schwach, nicht über 100° C., erhitzt, während man einen Strom von trockenem Sauerstoff oder Luft ganz langsam darüber streichen lässt. Der Phosphor verbrennt hierbei mit schwach leuchtender, grünlicher Flamme und die entstandene phosphorige Säure setzt sich im vorderen Theil der Röhre ab als ein weisses, pulveriges, sehr voluminöses Sublimat, welches sich in der verschlossenen, sauerstofffreien Röhre ohne Veränderung von einer Stelle zur anderen sublimiren lässt. An die Luft gebracht, absorbirt die phosphorige Säure mit grosser Begierde Wasserdampf, und die durch die Condensation desselben bewirkte Temperaturerhöhung macht, dass sie sich entzündet und zu Phosphorsäure verbrennt. Man benutzte diese Eigenschaft früher zur Fertigung von Feuerzeugen, um gewöhnliche Schwefelhölzer zu entzünden. Zu diesem Zweck bringt man in ein Glas mit gutem Glasstöpsel etwas trockenen Phosphor, und schmilzt denselben in dem offenen Glase, wobei durch Luftzutritt etwas phosphorige Säure entsteht, deren Bildung durch Hineinblasen von Luft begünstigt wird. Durch Umrühren der Masse bis zum Erstarren erhält man ein inniges Gemenge von Phosphor und phosphoriger Säure. Durch den mit etwas Talg bestrichenen Stöpsel wird das Glas möglichst gut gegen den Zutritt der Luftfeuchtigkeit abgeschlossen. Taucht man ein Schwefelholz in das Glas, so dass etwas von der Masse daran hängen bleibt, und bringt es dann in die Luft, so wird in Folge der Absorption von Feuchtigkeit die phosphorige Säure und der Phosphor sich entzünden.

Die phosphorige Säure löst sich schnell in Wasser; bringt man das Product der langsamen Verbrennung des Phosphors mit Wasser zusammen, so bleibt die beigemengte Phosphorsäure in Form durchsich-

tiger Flocken einige Zeit ungelöst zurück, nachdem die phosphorige Säure sich bereits gelöst hat.

Das Hydrat der phosphorigen Säure ward von Humphry Davy zuerst in Krystallen erhalten, von der Zusammensetzung $3 HO . PO_3$. Diese Krystalle werden dargestellt, indem man flüssiges Phosphorchlorid (PCl_3) zur Zersetzung mit Wasser mischt, und die Flüssigkeit zur Abhaltung der Luft in einer Retorte abdampft, bis der zurückbleibende saure Syrup ruhig fliesst; beim ruhigen Stehen unter Abschluss der Luft erstarrt er nach einiger Zeit zu einer Krystallmasse. Am besten wird die wässerige phosphorige Säure, nachdem durch Erwärmen der grösste Theil von Salzsäure und Wasser entfernt ist, neben Kalihydrat unter die Luftpumpe gebracht, weil beim Abdampfen an der Luft sich immer etwas Phosphorsäure bildet.

Man hat vorgeschlagen, zur leichteren Darstellung der phosphorigen Säure die Bildung von Phosphorchlorid und die Zerlegung mit Wasser in einer Operation zu vereinigen, indem man in einem etwa 12 Zoll hohen und 1 Zoll weiten Glascylinder eine ungefähr 3 Zoll hohe Phosphorschicht, darüber eine 6 Zoll hohe Wasserschicht bringt, dieses dann im Wasserbade auf etwa 45° C. bis zum Schmelzen des Phosphors erhitzt, und durch eine bis fast auf den Boden des Cylinders reichende enge Glasröhre Chlorgas langsam durch den Phosphor leitet; das hier unter Lichtentwickelung sich bildende Chlorid zerlegt sich in Berührung mit Wasser sogleich in phosphorige Säure und Chlorwasserstoff (Droquet). Es ist hierbei nöthig, das Chlorgas so langsam einzuleiten, dass es vollständig vom Phosphor absorbirt wird; denn jede Blase Chlorgas, welche unabsorbirt durch den flüssigen Phosphor geht, verwandelt einen Theil der wässerigen phosphorigen Säure durch Zerlegung von Wasser und unter Bildung von Salzsäure in Phosphorsäure. Um reine phosphorige Säure darzustellen, ist es daher zweckmässiger, zuerst reines Phosphorchlorid zu bereiten und dieses durch Wasser zu zerlegen.

Das krystallisirte Hydrat der phosphorigen Säure zieht an der Luft schnell Feuchtigkeit an und zerfliesst; die Säure nimmt dann noch weiter Sauerstoff auf, und verwandelt sich in wässerige Phosphorsäure; im concentrirten Zustande oxydirt sie sich aber ungleich langsamer als in verdünnter Lösung.

Viele Oxyde werden in Berührung mit phosphoriger Säure schnell desoxydirt; sie gehört überhaupt zu den stärksten Reductionsmitteln. Chromsäure, Gold-, Silber-, Quecksilbersalze, sowie Kupfersalze werden dadurch reducirt, und selbst schwefliger Säure entzieht sie allen Sauerstoff und scheidet den Schwefel ab. Hierbei geht die phosphorige Säure immer in Phosphorsäure über. Beim Auflösen von Zink oder Eisen in wässeriger phosphoriger Säure bildet sich Phosphorwasserstoffgas neben phosphorsaurem Metallsalz.

Wird das Hydrat der phosphorigen Säure erhitzt, so schmilzt es zuerst in seinem Krystallwasser, und zerlegt sich dann in Phosphorsäurehydrat und Phosphorwasserstoffgas:

$$4 (PO_3 . 3 HO) = \underbrace{H_3P}_{\text{Phosphorwasserstoffgas}} + 3 (\underbrace{3 HO . PO_5}_{\text{Phosphorsäurehydrat.}})$$

Bei schwachem Erhitzen ist das Gas nicht selbstentzündlich, bei

stärkerem Erhitzen entzündet es sich in Berührung mit Luft sogleich, und oft entzündet sich dann am Ende die ganze Masse. Auf den thierischen Organismus wirkt die Säure sehr giftig, selbst in sehr verdünnter Lösung.

Phosphorigsaure Salze. Die phosphorige Säure ist eine schwache Säure; sie verbindet sich direct mit den Basen zu den phosphorigsauren Salzen; diese bilden sich auch bei der Einwirkung von Kalihydrat auf unterphosphorigsaure Salze (s. dieses) unter Wasserstoffentwickelung. Die phosphorigsauren Salze sind von Dulong, später von H. Rose und zuletzt von Wurtz untersucht. Die Säure verbindet sich mit 1 Aeq. und mit 2 Aeq. Metalloxyd (RO); die ersteren, die sauren phosphorigsauren Salze, enthalten im getrockneten Zustande noch 2 Aeq. Wasser und ihre Zusammensetzung ist = $\left\{\begin{matrix} RO \\ HO \end{matrix}\right\} (PO_3, HO)$; die letzteren, die neutralen phosphorigsauren Salze, 1 Aeq. Wasser, das sich durch Wärme ohne Zersetzung nicht austreiben lässt; sie haben die Formel $2 RO . (PO_3, HO)$.

Einige Basen bilden auch dreifachsaure Salze, welche auf 2 Aeq. Metalloxyd 3 Aeq. Säure neben 7 Aeq. Wasser enthalten; sie haben die Zusammensetzung $\left\{\begin{matrix} 2\ RO \\ 4\ HO \end{matrix}\right\} 3 (PO_3 . HO)$ oder $2 RO . (PO_3, HO) + 2 (2 HO . PO_3, HO)$. Die Säure ist also eine zweibasische Säure; man könnte sie für eine dreibasische nehmen, indem man das 1 Aeq. Wasser der neutralen Salze auch als basisches betrachtet; gegen diese Annahme spricht der Umstand, dass in dem neutralen Salze wohl 2 Aeq. Wasser des Säurehydrats gegen Metalloxyd vertauscht sind, dass aber das dritte Aeq. Wasser bis jetzt nicht hat ersetzt werden können.

Wurtz bezeichnet die in den trockenen neutralen Salzen enthaltene Säure $HO . PO_3$ als eine ternäre mit PHO_4; sie wäre nach ihm analog der unterphosphorigen Säure, eine Verbindung des Radicals (PH) mit 4 O, oder eine Phosphorsäure, in welcher 1 O durch 1 H vertreten ist, daher $P \left\{\begin{matrix} O_4 \\ H \end{matrix}\right\}$.

Von den neutralen phosphorigsauren Salzen sind die der Alkalien in Wasser, und zum Theil in Weingeist leicht löslich; die neutralen Verbindungen der Säure mit den erdigen Alkalien und den übrigen Metalloxyden sind meist schwer löslich. Die löslichen Salze lassen sich direct darstellen aus der freien Säure und den betreffenden Basen; sie schmecken scharf und knoblauchartig. Die unlöslichen Salze werden durch Fällung der Metallsalze mittelst phosphorigsaurer Alkalien erhalten; hierbei erfolgt die Fällung oft erst in der Hitze vollständig. Statt reinen phosphorigsauren Alkalis kann oft mit Wasser versetztes und dann mit Ammoniak neutralisirtes Phosphorchlorid angewendet werden. Mit leicht reducirbaren Metalloxyden, wie die des Quecksilbers, des Silbers u. s. w, lässt sich die phosphorige Säure nicht verbinden. Die in Wasser unlöslichen phosphorigen Salze lösen sich in Säuren.

Die wässerigen Lösungen der phosphorigen Säure oxydiren sich nicht an der Luft, leicht aber in Berührung mit Sålzen der Metalloxyde, welche die Säure reducirt; sie werden durch Einwirkung von wässerigem Chlor und von Salpetersäure sogleich in phosphorsaure Salze verwandelt. Auf einem Platinblech rasch erhitzt, brennen sie mit Flamme, in einer Retorte erhitzt, zersetzen sie sich, indem sich bei vielen neutra-

len Salzen reines Wasserstoffgas, bei einigen dasselbe, zuletzt gemengt mit Phosphorwasserstoffgas, entwickelt, und ein zweibasisch-phosphorsaures Salz zurückbleibt, zuweilen gemengt mit etwas rothem Phosphor oder Phosphoroxyd. Die sauren Salze liefern bei der trockenen Destillation alle Phosphorwasserstoffgas neben reinem Wasserstoff. Die Zersetzung erfolgt oft unter Feuererscheinung. Mit salpetersauren und chlorsauren Salzen verpuffen die phosphorigsauren Salze beim Erhitzen.

Phosphorigsaures Aethyloxyd. Diese Verbindung ist in der neuesten Zeit erst von Railton[1]) dargestellt und untersucht; ihre Zusammensetzung ist, nach ihm, $3\,C_4H_5O\,.\,PO_3$. Demnach hätte dieses Product eine von den neutralen Salzen der Metalloxyde abweichende Zusammensetzung, indem das Aethyloxyd hier zu 3 Aeq. eintritt, und die Säure in dieser Verbindung kein HO mehr enthält.

Zur Darstellung des Aethers bringt man Phosphorchlorid (PCl_3) tropfenweise zu absolutem Alkohol, wobei sich die Masse stark erhitzt; man richtet deshalb den Apparat so ein, dass das Destillat in die Retorte zurückfliesst. Nach Beendigung der ersten heftigen Einwirkung wird die Masse destillirt, und das zwischen 140° und 196° C. Uebergehende für sich rectificirt, um hierbei das nahe bei 190° C. Uebergehende für sich aufzufangen. Dieses Destillat ist dann das phosphorigsaure Aethyloxyd.

Auch bei der Zersetzung von Aethyloxyd-Natron mit Phosphorchlorid, wobei man das letztere nur sehr allmälig und unter Abkühlung zusetzen darf, weil sich sonst die Masse selbst bis zur Entzündung erhitzt, bildet sich der Aether. Die Masse wird zuerst im Wasserbade, zuletzt bis zu einer Temperatur von 240° C. im Oelbad destillirt; das Destillat wird am besten in einem Strom von Wasserstoffgas rectificirt, und das bei 188° C. Uebergehende für sich aufgefangen.

Das phosphorigsaure Aethyloxyd hat einen höchst angreifenden Geruch, es siedet an der Luft bei 191° C., in einem Strom von Wasserstoffgas bei 188°C.; es ist löslich in Wasser, Alkohol und Aether; an der Luft erhitzt, brennt es mit bläulich weisser Flamme. Das specif. Gewicht des Dampfes ist gefunden zu 5,8; demnach ist 1 Aeq. des Salzes = 4 Vol.

Das phosphorigsaure Aethyloxyd wird durch Erhitzen mit Barytwasser zerlegt unter Bildung von Alkohol, indem zugleich Baryt an die Stelle von Aethyloxyd tritt; bei Anwendung von wenig Barythydrat bildet sich ein krystallisirbares Barytsalz $\left\{\begin{matrix} BaO \\ 2\,C_4H_5O \end{matrix}\right\}.PO_3 + 4HO$. Wird mehr Barytsalz genommen, so entsteht ein krystallisirbares Salz: $\left\{\begin{matrix} 2\,BO \\ C_4H_5O \end{matrix}\right\}.\,PO_3$. Bei Anwendung von überschüssigem Baryt bildet sich endlich phosphorigsaurer Baryt.

Die der Aethyloxydschwefelsäure analoge saure Verbindung, die äthyloxydphosphorige Säure, findet sich im Supplement S. 47 beschrieben.

Phosphorigsaures Ammoniak: $2\,NH_4O.(PO_3, HO) + 2HO$. Wenn man die concentrirte wässerige Lösung der phosphorigen Säure mit Ammoniak übersättigt, und die Lösung über Schwefelsäure im luft-

[1]) Chem. Gaz. 1854, Nro. 285, p. 334; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXIV, S. 49.

verdünnten Raume abdampft, so krystallisirt das neutrale Ammoniaksalz in grossen Prismen, welche sich in 2 Thln. kaltem und in weniger kochendem Wasser lösen; sie zerfliessen rasch an der Luft. Die Krystalle verlieren im Vacuum schon bei gewöhnlicher Temperatur etwas Ammoniak, und werden sauer; bei 100° C. geht mit 2 Aeq. Wasser ein wenig Ammoniak fort. Bei höherer Temperatur entweicht noch mehr Ammoniak, und es bleibt zuletzt fast reine phosphorige Säure, $2 HO . (HO, PO_3)$, zurück, welche beim stärkeren Erhitzen sich zersetzt. Die wässerige Lösung des Salzes wird beim Abdampfen in der Wärme durch Ammoniakverlust sauer.

Phosphorigsaures Amyloxyd, 1) neutrales: $2 C_{10} H_{11} O . (PO_3, HO)$. Diese Verbindung ist den neutralen phosphorigsauren Salzen analog zusammengesetzt, sie enthält wie diese noch 1 Aeq. Wasser; sie ward von Wurtz 1845 entdeckt; er bezeichnet sie als amylphosphorigsaures Amyloxyd; es ist aber in keiner Art nachgewiesen, dass das zweite Aeq. Amyloxyd in einer anderen Weise gebunden ist als das erste; es ist daher einfach, diese Verbindung als den neutralen Aether der phosphorigen Säure zu betrachten.

Der phosphorigsaure Amyläther bildet sich bei Einwirkung von Phosphorchlorid auf Amylalkohol neben Amylchlorid und Salzsäure.

$$\underbrace{3 (C_{10} H_{12} O_2)}_{\text{Amylalkohol}} + P Cl_3 = \underbrace{2 C_{10} H_{11} O . (P O_3, HO)}_{\text{Phosphorigs. Amyloxyd}} + \underbrace{C_{10} H_{11} Cl}_{\text{Amylchlorid.}} + 2 H Cl.$$

Beim Zusammenbringen beider Agentien ist die Zerlegung nicht so einfach wie die Formel giebt; wendet man die Körper in der danach zu berechnenden Menge an, so bleibt ein Theil des Fuselöls unverändert; nimmt man einen Ueberschuss von Phosphorchlorid, so bildet sich zugleich saures phosphorigsaures Amyloxyd in nicht unbedeutender Menge.

Zur Darstellung des Amyläthers wird Phosphorchlorid tropfenweise mit einem gleichen Volumen Fuselalkohol gemischt; darauf setzt man dem Gemenge sehr langsam und unter guter Abkühlung etwas Wasser zur Zersetzung des überschüssigen Phosphorchlorids hinzu; nach bendigter Reaction mischt man dann die Flüssigkeit mit ihrem gleichen Volumen Wasser. Nachdem das Gemenge einige Zeit gestanden hat, theilt die Flüssigkeit sich in zwei Schichten; das obenauf schwimmende ölige Gemenge von neutralem und saurem phosphorigsauren Amyloxyd wird abgenommen, zuerst einige Mal mit Wasser gewaschen zur Entfernung der Salzsäure, und dann mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron wiederholt geschüttelt zur Aufnahme des sauren phosphorigsauren Amyloxyds, bis die ölige Flüssigkeit nicht mehr Lackmus röthet. Sie wird dann einige Mal mit reinem Wasser gewaschen, und darauf bei 80° — 90° C. im Vacuum getrocknet.

Man kann die Flüssigkeit zuletzt im luftverdünnten Raum auch noch destilliren; sie wird dadurch wohl farblos, doch wird hierbei immer ein Theil zersetzt, und das Destillat enthält dann freies Fuselöl.

Das phosphorigsaure Amyloxyd ist im reinen Zustande ein farbloses oder blassgelbes Oel von 0,967 specif. Gewicht bei 19,5° C. Es riecht nur schwach dem Fuselöl ähnlich, hat aber einen scharfen unangenehmen Geschmack. Es kocht erst bei einer hohen Temperatur, zersetzt sich dabei jedoch theilweise unter Bildung von Fuselöl, welches übergeht, und freie Säure, die im Rückstand bleibt. Durch

eine glühende Röhre geleitet, zersetzt der Aether sich unter Bildung von Phosphorwasserstoffgas, neben anderen brennbaren Gasen. Mittelst eines brennenden Körpers lässt er sich nur entzünden, wenn er vorher stark erhitzt ist; ein damit getränktes Papier brennt mit weisser Phosphorflamme und unter Zurücklassung einer sauren, schwer einzuäschernden Kohle. Beim Erhitzen mit Salpetersäure findet eine heftige Reaction statt, und es erfolgt Bildung von Valeriansäure. Auch Chlorgas zersetzt den Aether leicht; bei 0° C. und im Dunkeln bildet sich ein chlorhaltendes Substitutionsproduct; findet die Einwirkung des Chlors unter Einfluss von Licht und Wärme statt, so bilden sich farblose und zähe Producte, welche bald unter Entwickelung von Salzsäure weiter zerfallen.

Beim Kochen mit gelösten Alkalien wird das phosphorigsaure Amyloxyd leicht zersetzt unter Bildung von phosphorigsaurem Alkali und Fuselalkohol; beim Kochen mit salpetersaurem Silberoxyd bildet sich eine schwarze Masse, welche metallisches Silber neben phosphorsaurem Silberoxyd enthält.

Phosphorigsaures Amyloxyd, 2) saures. Amyloxydphosphorige Säure: $\left\{\begin{matrix} C_{10}H_{11}O \\ HO \end{matrix}\right\} \cdot (PO_3, HO)$. Diese der Aetherschwefelsäure analoge Säure bildet sich neben der neutralen Verbindung bei Darstellung der letzteren nach der oben angegebenen Methode. Die hierbei durch das Waschen mit verdünnter Lösung von kohlensaurem Natron erhaltene wässerige Flüssigkeit enthält amyloxydphosphorigsaures Natron; sie wird nach dem Abnehmen der öligen Schicht von neutralem Amyläther mit etwas Schwefeläther geschüttelt, um die beigemengte neutrale Verbindung zu lösen; die wässerige Flüssigkeit wird darauf mit Salzsäure übersättigt, wobei sich die Schwefeläther enthaltende amyloxydphosphorige Säure auf der Oberfläche als ölige Schicht abscheidet. Man erwärmt das Oel, um das beigemengte Aethyloxyd zu entfernen, löst es dann in Wasser, und fällt es nochmals mit Salzsäure, um alles Chlornatrium zu entfernen. Die Säure, welche sich nun als ein schwereres Oel am Boden abscheidet, wird gelinde erwärmt, und zur Entfernung der Salzsäure und des Wassers im Vacuum getrocknet. Die amyloxydphosphorige Säure ist eine ölige, im ganz reinen Zustande farblose Flüssigkeit, etwas schwerer als Wasser, frisch dargestellt fast geruchlos, von stark saurem Geschmack. Die ganz reine Säure löst sich leicht und vollständig in Wasser, und wird durch Salzsäure daraus abgeschieden. Bei längerem Aufbewahren zersetzt sie sich theilweise, und enthält dann etwas freie phosphorige Säure und Fuselöl; bei der trockenen Destillation bilden sich viele brennbare Gase, und im Rückstand bleibt Phosphorigsäure-Hydrat. Sie lässt sich schwer entzünden und brennt mit stark russender Flamme.

Die amyloxydphosphorige Säure zersetzt die kohlensauren Salze, sie bildet mit den Alkalien lösliche Verbindungen. Die Salze sind sehr leicht zersetzbar und nicht näher untersucht. Das Barytsalz, im luftleeren Raume getrocknet, bildet eine weiche, sehr zerfliessliche Masse; das Bleisalz wird durch Fällung des Kali- oder Natronsalzes als ein käsiger Niederschlag erhalten; es ist wenig löslich in Wasser und Alkohol; selbst im trockenen Zustande zersetzt es sich, im feuchten Zustande zeigt es bald den Geruch nach Fuselöl. Das Kali- und Natronsalz sind nur als eine gelatinöse Masse erhalten.

Phosphorigsaures Antimonoxyd. Phosphorigsaures Ammoniak giebt mit Brechweinstein erst bei Zusatz von Salzsäure einen weissen Niederschlag von Antimonoxydsalz. Diese Verbindung fällt sogleich nieder, wenn Phosphorchlorid zu Brechweinsteinlösung gesetzt wird. Sie ist in überschüssiger Salzsäure löslich; beim Erhitzen entwickelt sie reines Wasserstoffgas, und es bleibt phosphorsaures Salz zurück.

Phosphorigsaurer Baryt, 1) neutrales Salz: $2BaO.(PO_3, HO) + HO$. Wird die Lösung von phosphorigsaurem Alkali mit Chlorbarium gemischt, so scheidet sich nach einigen Tagen das Barytsalz als eine krystallinische Rinde ab. Der phosphorigsaure Baryt löst sich nur wenig in kaltem Wasser; beim Kochen damit zersetzt er sich, wobei ein basisches Salz niederfällt, während ein saures Salz gelöst bleibt. An der Luft verwittert es schwach; bei 150° bis 200° C. getrocknet, verliert es 1 Aeq. Wasser:

2) Saures Salz: $\left\{\begin{matrix} BaO \\ HO \end{matrix}\right\}.(PO_3, HO) + HO$, wird dargestellt, indem das neutrale Salz mit einer zur Lösung nicht hinreichenden Menge freier phosphoriger Säure digirirt und das Filtrat bei gelinder Wärme verdampft wird.

Man erhält es auch, wenn die reine phosphorige Säure so lange mit reinem oder kohlensaurem Baryt versetzt wird, bis ein bleibender Niederschlag anfängt sich zu bilden; das Filtrat wird dann langsam abgedampft. Hierbei wird eine syrupartige Flüssigkeit erhalten, aus welcher sich beim Stehen im Vacuum über Schwefelsäure das feste Salz in warzenförmigen Krystallen abscheidet.

Das saure Salz ist löslich in Wasser, aber unlöslich in Alkohol; die wässerige Lösung zersetzt sich beim Kochen; indem neutrales Salz sich abscheidet, während eine saure, nicht weiter untersuchte Verbindung in der Lösung bleibt. Bei 100° C. verliert das Salz 1 Aeq. Wasser.

Phosphorigsaure Beryllerde fällt als ein schleimiger Niederschlag aus Chlorberyllium auf Zusatz von phosphorigsaurem Ammoniak. Getrocknet ist das Salz weiss und pulverig, es ist unlöslich in Wasser; bei der trockenen Destillation zersetzt es sich unter Feuererscheinung und entwickelt reines Wasserstoff.

Phosphorigsaures Bleioxyd: $2PbO.(PO_3, HO)$. Wird eine Lösung von neutralem essigsauren Bleioxyd mit phosphoriger Säure oder mit phosphorigsaurem Ammoniak versetzt, so fällt das Bleisalz als weisser Niederschlag, der durch Auswaschen leicht rein erhalten wird. Das Salz ist kaum löslich in Wasser, es löst sich selbst in freier phosphoriger Säure nur schwierig, viel leichter in Salpetersäure; in der Kälte wird es hierbei nicht oxydirt, beim Erhitzen oxydirt Salpetersäure wie Schwefelsäure es leicht. Bei 100° C. verliert das phosphorigsaure Bleioxyd kein Wasser, stärker erhitzt, entwickelt es Wasserstoff und Phosphorwasserstoff, und hinterlässt phosphorsaures Bleioxyd mit etwas Phosphorblei.

Ein basisch-phosphorigsaures Bleioxyd, $4PbO.(PO_3, HO) + HO$, bildet sich beim Digeriren des frisch gefällten neutralen Salzes mit Ammoniak in einer Flasche und nachherigem Abwaschen des Niederschlags mit Weingeist (H. Rose).

Ein zweites basisches Bleisalz, $3PbO.(PO_3, HO)$, wird durch Fäl-

len von basisch-essigsaurem Bleioxyd mit phosphorigsaurem Ammoniak erhalten (Wurtz).

Das neutrale phosphorigsaure Bleioxyd bildet mit Chlorblei ein Doppelsalz, welches entsteht, wenn man reines phosphorigsaures Ammoniak, oder Phosphorchlorid, welches mit Wasser zersetzt und dann mit Ammoniak neutralisirt ist, mit einer kochenden Lösung von Chlorblei und Wasser fällt und den Niederschlag abwäscht. Bei längerem Auswaschen mit kochendem Wasser wird alles Chlorblei ausgezogen, und es bleibt fast reines phosphorigsaures Bleioxyd zurück.

Phosphorigsaures Chromoxyd. Wird Chromchlorid mit phosphorigsaurem Alkali gefällt, so scheidet sich das phosphorigsaure Chromoxyd erst beim Erhitzen vollständig ab. Es ist nach dem Trocknen ein lockeres graues Pulver, welches beim Erhitzen sich unter Entwickelung von reinem Wasserstoffgas zersetzt.

Phosphorigsaures Eisenoxyd. Die phosphorigsauren Alkalien fällen die neutralen Eisenoxydsalze erst nach längerem Stehen oder beim Erhitzen vollständig. Der getrocknete Niederschlag ist weiss und pulverförmig; beim Erhitzen desselben findet ein Erglimmen statt, es entwickelt sich neben Wasserstoff etwas Phosphorwasserstoffgas.

Phosphorigsaures Eisenoxydul. Diese Verbindung wird durch Fällen eines Eisenoxydulsalzes erhalten. Es ist weiss; im feuchten Zustande oxydirt es sich leicht an der Luft, wird zuerst grün, dann braun. Beim Erhitzen entwickelt sich nur Wasserstoffgas.

Phosphorigsaures Kadmiumoxyd. Wird schwefelsaures Kadmiumoxyd mit phosphorigsaurem Alkali gefällt, so bildet sich ein weisser Niederschlag von phosphorigsaurem Kadmiumoxyd. Bei der trockenen Destillation giebt dieses Salz Wasserstoff, und es bildet sich zugleich ein wenig metallisches Kadmium.

Phosphorigsaures Kali, 1) neutrales Salz: $2KO.(PO_3, HO)$. Wird wässerige phosphorige Säure mit Kali gesättigt, und die Lösung unter dem Recipienten der Luftpumpe abgedampft, so erhält man das Salz als eine syrupartige Masse, in welcher sich erst nach längerer Zeit einige Krystalle bilden. Das phosphorigsaure Kali ist ein zerfliessliches Salz, welches sich in Wasser leicht löst, in Alkohol aber unlöslich ist.

2) Saures Salz: $\left\{\begin{matrix} 2KO \\ 4HO \end{matrix}\right\} . 3(PO_3, HO)$; oder $2KO.(PO_3, HO) + 2(2HO.PO_3, HO)$. Neutralisirt man 1 Thl. wässeriger phosphoriger Säure genau mit Kali oder kohlensaurem Kali, und setzt dann der Lösung noch 2 Theile derselben Säure hinzu, so krystallisirt die Flüssigkeit beim Abdampfen im Vacuum vollständig. Die blätterigen Krystalle des gebildeten zweifach-sauren Salzes sind fettig anzufühlen und von stark saurem Geschmack; sie sind leicht in Wasser löslich; selbst bei 200° C. erleidet das Salz keine Gewichtsveränderung, bei 250° zersetzt es sich unter Entwickelung von Wasserstoff und Phosphorwasserstoffgas.

Ein saures Kalisalz, den anderen sauren Salzen analog zusammengesetzt, konnte bis jetzt nicht erhalten werden. Wird eine neutrale Lösung von phosphorigsaurem Kali mit ebenso viel Säure versetzt, als sie schon enthält, so bildet sich beim Abdampfen der Lösung im Vacuum nach längerer Zeit eine Krystallkruste von zweifach-

saurem Salz, während in der syrupartigen Mutterlauge neutrales Salz bleibt.

Phosphorigsaurer Kalk, 1) neutrales Salz: $2\,CaO.(PO_3, HO) + 2\,HO$. Wird eine Lösung von Chlorcalcium mit phosphorigsaurem Ammoniak versetzt, so scheidet sich nach einiger Zeit das neutrale Salz als eine krystallinische Kruste ab. Es löst sich schwierig in kaltem Wasser; beim Erhitzen der wässerigen Lösung wird es zersetzt, es scheidet sich ein basisches Salz in perlmutterglänzenden Blättchen ab, während ein saures Salz gelöst bleibt. Bei 100° C. verliert das Salz 2 Aeq. Wasser.

2) Saures Salz: $\left\{\begin{matrix} CaO \\ HO \end{matrix}\right\}.(PO_3, HO) + HO$. Lässt man die wässerige Säure auf Marmor einwirken, so lange sich noch Kohlensäure entwickelt; und dampft dann das Filtrat im Vacuum ab, so erhält man eine aus einzelnen Nadeln bestehende Krystallkruste des sauren Salzes; dasselbe ist in Wasser löslich; ein Zusatz von Alkohol fällt aus dieser Lösung neutrales Salz, während ein sehr saures Salz gelöst bleibt. Die Krystalle verlieren bei 100° C. getrocknet 1 Aeq. Wasser.

Phosphorigsaures Kobaltoxydul. Es wird durch Fällen von Kobaltchlorür mit phosphorigsaurem Alkali dargestellt, scheidet sich aber erst beim Erhitzen der Flüssigkeit vollständig ab. Es ist nach dem Trocknen ein blassrothes Pulver; beim Erhitzen wird es erst violett, dann schwarz, und darauf zersetzt es sich unter Feuererscheinung und Entwickelung von Wasserstoff.

Phosphorigsaures Kupferoxyd: $2\,CuO.(PO_3, HO) + 4\,HO$. Dieses Salz wird rein erhalten, wenn man gelöstes essigsaures Kupferoxyd mit wässeriger phosphoriger Säure behandelt; das reine Salz scheidet sich hierbei als ein blauer, körnig-krystallinischer Niederschlag ab. Weniger rein ist die Verbindung, welche sich beim Fällen von schwefelsaurem Kupferoxyd mit phosphorigsaurem Alkali in der Hitze als ein bläulichweisser flockiger Niederschlag abscheidet. Das Salz verliert beim Trocknen Wasser; etwas stärker erhitzt, zersetzt es sich schnell unter Entwickelung von Wasserstoffgas, während phosphorsaures Kupferoxyd, gemengt mit metallischem Kupfer, zurückbleibt.

Wird das phosphorigsaure Kupferoxyd in wässeriger phosphoriger Säure gelöst, so findet beim Erhitzen die Reduction von Metalloxyd statt, und metallisches Kupfer scheidet sich ab.

Phosphorigsaure Magnesia. Da die phosphorigsauren Alkalien die Lösung von schwefelsaurer Magnesia nicht fällen, so muss man zur Darstellung des Magnesiasalzes wässerige phosphorige Säure mit basisch-kohlensaurer Magnesia digeriren, die Lösung filtriren und im Vacuum abdampfen.

Das Salz scheidet sich als eine krystallinische Rinde ab; es ist schwer löslich in Wasser; in der Wärme verliert es Krystallwasser; beim stärkeren Erhitzen zersetzt es sich unter lebhaftem Erglimmen.

Die phosphorigsaure Magnesia bildet mit phosphorigsaurem Ammoniak ein schwer lösliches Doppelsalz.

Phosphorigsaures Manganoxydul: $2\,MnO.(PO_3, HO) + HO$. Zur Darstellung dieses Salzes setzt man eine Lösung von phosphorigsaurem Alkali zu gelöstem Manganchlorür oder Manganoxydulsalz, so dass kein Ueberschuss des Mangansalzes bleibt. Es bildet sich ein röthlichweisser Niederschlag, welcher in Wasser nicht ganz unlöslich

ist; beim Austrocknen verliert er 1 Aeq. Wasser; bei stärkerem Erhitzen zersetzt er sich unter lebhaftem Erglühen und unter Entwickelung von Wasserstoff mit Phosphorwasserstoff.

Phosphorigsaures Natron, 1) neutrales Salz: $2NaO.(PO_3, HO) + 10HO$. Neutralisirt man wässerige phosphorige Säure genau mit kohlensaurem oder reinem Natron, so giebt die Lösung beim Abdampfen im Vacuum einen dicken Syrup, der erst nach längerer Zeit zu einer Krystallmasse erstarrt. Nach Dulong sind die einzelnen Krystalle würfelähnliche Rhomboëder; sie sind leicht löslich in Wasser und in Alkohol, hygroskopisch und zerfliessen schnell an der Luft; beim Trocknen über Schwefelsäure im Vacuum effloresciren sie. Bei 100⁰ C. getrocknet, verlieren sie 10 Aeq. Wasser.

Durch trockene Destillation wird das Salz unter Entwickelung von Wasserstoffgas zersetzt.

2) Saures Salz: $\left\{\begin{matrix} 2NaO \\ 4HO \end{matrix}\right\} . 3(PO_3, HO) + HO$ oder $2NaO . (PO_3, HO) + 2(2HO . PO_3, HO) + HO$. Zur Darstellung des zweifachsauren Salzes wird 1 Thl. Säure mit Natron gesättigt, und dann 2 Thle. freie Säure hinzugefügt. Beim Abdampfen im Vacuum krystallisirt die Flüssigkeit vollständig. Die Krystalle sind glänzende Prismen, leicht löslich in Wasser; an trockener Luft bleiben sie unverändert, an gewöhnlicher Luft zerfliessen sie bald. Bei 200⁰ C. verliert das Salz nur 1 Aeq. Wasser; bei 250⁰ C. zersetzt es sich unter Entwickelung von viel Phosphorwasserstoffgas.

Ein einfach-saures Natronsalz konnte nicht dargestellt werden; wird wässerige phosphorige Säure zur Hälfte mit Natron gesättigt, so bilden sich beim Abdampfen Krystalle von zweifach-saurem Salz, und in der syrupartigen Mutterlauge bleibt neutrales Salz.

Phosphorigsaures Nickeloxydul. Wird eine Lösung von Nickelchlorür mit phosphorigsaurem Alkali versetzt, so scheidet sich phosphorigsaures Nickeloxydul in grünlichen Krystallschuppen aus; beim Erhitzen der grünen Flüssigkeit setzt sich dann noch mehr Salz ab.

Bei der Zersetzung in der Hitze giebt es Wasser, und später Wasserstoffgas.

Phosphorigsaurer Strontian: $2SrO . (PO_3, HO) + HO$. Dieses Salz wird durch Sättigen von phosphoriger Säure mit kohlensaurem Strontian und Abdampfen der Lösung dargestellt. Wird eine Lösung von Chlorstrontium mit phosphorigsaurem Ammoniak gemischt, so bildet sich nur ein geringer Niederschlag; erst beim Verdampfen der Lösung scheidet sich der phosphorigsaure Strontian in grösserer Menge ab. Das Salz ist schwierig in Wasser löslich; beim Kochen mit Wasser wird es zersetzt, wobei ein perlmutterglänzendes basisches Salz ungelöst zurückbleibt, während ein stark saures Salz sich löst. Durch Erhitzen für sich wird das trockene Salz unter Entwickelung von Wasserstoff zersetzt.

Phosphorigsaure Thonerde. Eine gesättigte Lösung von Alaun giebt, mit einer concentrirten Lösung von phosphorigsaurem Ammoniak versetzt, einen Niederschlag, der anfangs wieder verschwindet, bei weiterem Zusatz von Ammoniaksalz bleibend wird, aber erst beim Kochen sich vollständig abscheidet. Die phosphorigsaure Thonerde ist nach dem Trocknen ein weisses Pulver; beim Erhitzen zersetzt sie sich ohne Feuererscheinung.

Phosphorigsaures Titanoxyd. In Wasser gelöstes Titanchlorid giebt auf Zusatz von phosphorigsaurem Ammoniak einen weissen Niederschlag. Dieses Salz entwickelt beim Glühen Wasserstoff und Phosphorwasserstoff, und der schwarze Rückstand enthält Phosphorsäure und Titansäure.

Phosphorigsaures Wismuthoxyd. Wird ein in Wasser gelöstes und mit Ammoniak möglichst neutralisirtes Wismuthsalz oder Wismuthchlorid mit phosphorigsaurem Alkali gefällt, so bildet sich ein reichlicher weisser Niederschlag von phosphorigsaurem Wismuthoxyd. Das getrocknete Salz giebt beim Glühen reines Wasserstoffgas.

Phosphorigsaures Zinkoxyd: $2\,ZnO\,.\,(PO_3, HO) + 5\,HO$. Phosphorigsaures Alkali fällt eine Lösung von schwefelsaurem Zinkoxyd unvollständig in der Kälte, beim Erhitzen aber vollständig. Das weisse Salz löst sich schwierig in Wasser. Beim Trocknen entweicht Krystallwasser; stärker erhitzt giebt es Wasserstoffgas, dem sich zuletzt etwas Phosphorwasserstoffgas beimengt.

Phosphorigsaures Zinnoxyd. Wässeriges Zinnchlorid giebt mit phosphorigsauren Alkalien einen weissen Niederschlag, der nach dem Trocknen eine glasige spröde Masse bildet. Dieses Salz entbindet beim stärkeren Erhitzen keinen Wasserstoff, sondern Wasser, und es bleibt in Salzsäure lösliches Zinnoxydulsalz zurück.

Phosphorigsaures Zinnoxydul. $2\,SnO\,.\,(PO_3, HO)$. Zur Darstellung dieser Verbindung fällt man Zinnchlorür mit wässeriger phosphoriger Säure, und wäschst den Niederschlag vollständig aus, so lange das Waschwasser noch Salzsäure aufnimmt. Das weisse Zinnoxydulsalz ist in Wasser unlöslich, aber löslich in Salzsäure; diese Lösung wirkt ausnehmend stark reducirend. Das trockene Salz zersetzt sich beim Erhitzen unter Aufblähen, indem sich Phosphorwasserstoff entwickelt, und ein schwarzer Rückstand bleibt.

Phosphorsäure.

Die Phosphorsäure, die höchste Oxydationsstufe des Phosphors, war schon längst bekannt, als Lavoisier zeigte, welche Bestandtheile sie enthalte. Die freie Säure besteht aus PO_5. In diesem Zustande, so wie auch als Hydrat kommt sie nie in der Natur vor, sondern nur mit Metalloxyden verbunden in den phosphorsauren Salzen, welche sehr verbreitet in der Natur sind, obgleich sie selten sich in grösseren Massen an einem Punkt finden. Im Mineralreich findet sich Phosphorsäure, namentlich mit Kalk, Magnesia oder Eisenoxyd zum Theil auch mit Alkalien verbunden. Fownes hatte schon früher das Vorkommen geringer Mengen von Phosphaten in vielen vulkanischen Gesteinen angegeben; diese Angabe wurde von Kersten für unrichtig erklärt, ist aber jetzt unzweifelhaft als richtig erkannt, und phosphorsaure Salze haben sich seitdem fast überall in verschiedenen Schichten unserer Erdrinde gefunden, so in vielen Trachyten, Laven von Vesuv und vom Rhein, im Granit, im Basalt, Hornblendeschiefer, Chloritschiefer u. a. m. (Sullivan); dann im Basalt von der blauen Kuppe bei Eschwege nicht weit vom Meissner (Dech); in vielen Kalksteinen (Faisst) und Thonen, in Mergeln u. s. w. In verhältnissmässig grösserer Menge hat sich die Säure in manchen Schichten der Kreideformation, namentlich in England, gefunden, hauptsächlich an Kalk, theils an Magnesia, Thonerde oder Eisenoxyd gebunden; so sind in dem London-Thon Knauren ge-

funden, welche 50 bis 60 Procent phosphorsauren Kalk enthalten (Herapath); manche, namentlich mergelartige Schichten der Kreideformation enthalten über 26 Procent, manche an Versteinerungen besonders reiche Schichten 30 bis 33 Proc. Phosphorsäure, theils an Kalk, theils an Eisenoxyd oder Magnesia gebunden (Paine und Way). Phosphorsaure Salze finden sich auch in der Steinkohlenasche, in dem natürlich vorkommenden Tinkal (Sullivan), so wie allgemein verbreitet namentlich in der Dammerde. Danach ist es nicht auffallend, dass die Phosphate auch vielfach in Brunnen- und Mineralwässern gefunden sind, und hier wahrscheinlich allgemein vorkommen; namentlich auch im Wasser des atlantischen Oceans und des stillen Meeres sind sie nachgewiesen.

Beim Eindampfen oder Kochen des Wassers scheidet sich phosphorsaures Salz mit den Kalksalzen ab, und findet sich daher in den Kesselsteinen; in einem solchen Absatz aus einem Seedampfschiff fand Völcker $^1/_{25}$ Proc., in einem Kesselstein von Wasser aus Cirencester $1^1/_4$ Proc. Phosphorsäure.

Die allgemeine Verbreitung der phosphorsauren Salze im Mineralreich macht, dass sie sich auch in der Dammerde wieder finden, und dieses Vorkommen ist eine wesentliche Bedingung für das Gedeihen der Pflanzen, welche diese Salze zu ihrer Ausbildung, besonders auch zur Samenbildung bedürfen; in den Organen der Pflanzen sammeln sich die phosphorsauren Salze von Kalk, Magnesia, Kali und Natron in relativ grösserer Menge an; wir finden solche in den verschiedensten Pflanzen, verhältnissmässig reich daran sind die Samen der Cerealien. Aus den Pflanzen geht die Phosphorsäure endlich in den Thierkörper über, in welchem wir sie hauptsächlich an Kalk, zum Theil an Magnesia, an Kali und Natron gebunden wiederfinden, so z. B. im Blutserum, in der Fleischflüssigkeit und in der grössten Menge, den phosphorsauren Kalk besonders, in den Knochen, wie Gahn und Scheele zuerst zeigten; endlich auch noch in den Excrementen; so werden bei einem erwachsenen Mann in 24 Stunden durch den Harn ziemlich constant 3,7 bis 4,0 Gramm Phosphorsäure in Form von Salzen ausgeschieden (Breed). Das Thierreich liefert uns vorzüglich die Möglichkeit, Phosphorsäure und Phosphor in grösserer Menge darzustellen, was bei dem sparsamen Vorhandenseyn der Säure im Pflanzen- und besonders Mineralreich, aus diesen schwieriger gelingen würde. Durch das Absterben von Thier und Pflanze gelangen auch die phosphorsauren Salze wieder in den Boden, und liefern neuen Pflanzengenerationen den nothwendigen Bildungsstoff. Damit es dem Boden nicht an phosphorsauren Salzen fehlt, hat man in neuester Zeit Dünger angewendet, welche reich an diesem Körper sind, so namentlich Knochenmehl; die Ergiebigkeit der Ernten wird hier vermehrt durch die Zuführung phosphorsaurer Salze, natürlich in passenden Verbindungen.

Die Phosphorsäure bildet sich bei der Oxydation von Phosphor selbst, wie bei der seiner sauerstoffärmeren Oxyde; aus Phosphor besonders wird sie durch rasche Verbrennung desselben bei einer Temperatur von 60° C. oder darüber erhalten, bei hinreichendem Luftzutritte; auch die niedrigeren Oxyde verwandeln sich, bei Luftzutritt hinreichend erhitzt, in das höchste Oxyd. In ähnlicher Weise wie Sauerstoff bewirkt auch Salpetersäure oder ein anderes Oxyd des Stickstoffs in der Wärme die Bildung von Phosphorsäure aus Phosphor, wie aus

einem der Oxyde. Phosphorsaure Salze bilden sich beim Erhitzen der genannten Körper mit chlor-, jod- oder bromsauren Salzen, oder mit manchen Metalloxyden; im letzteren Fall bildet sich gleichzeitig meisten Phosphormetall. Die Phosphorsäure lässt sich endlich auch erhalten durch Abscheidung aus ihren Salzen mittelst stärkerer Säuren, besonders durch Schwefelsäure.

Bei der Oxydation von Phosphor in trockenem Sauerstoff bildet sich wasserfreie Säure, ein Körper, der für sich kaum als Säure wirkt; in Verbindung mit Wasser als Hydrat aber sehr stark saure Eigenschaften hat.

Durch Oxydiren des Phosphors mit Salpetersäure und Eindampfen der Lösung, und beim Zersetzen phosphorsaurer Salze mittelst stärkerer Säuren wird die Phosphorsäure als Hydrat erhalten; je nach den Umständen bei der Darstellung oder nach der Beschaffenheit des zerlegten Phosphors zeigt das abgeschiedene Hydrat verschiedene Eigenschaften (s. Phosphorsäurehydrate).

Wasserfreie Phosphorsäure.

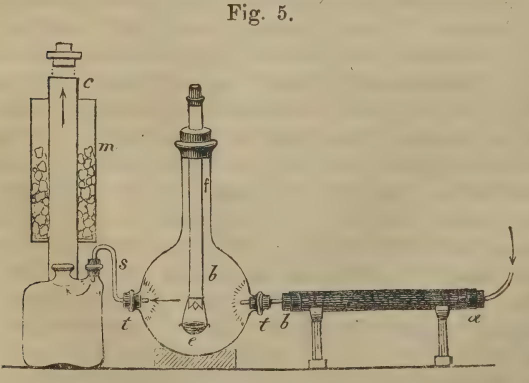
Die wasserfreie Phosphorsäure lässt sich nicht aus den Hydraten oder phosphorsauren Salzen abscheiden, sondern wird nur durch Verbrennen von trockenem Phosphor in trockener Luft erhalten.

Zur Darstellung der Säure wird mit Papier gut abgetrockneter Phosphor (1 bis 2 Gramm) auf ein Porcellanschälchen unter eine grosse Glocke gebracht, welche mit trockener Luft oder Sauerstoff gefüllt ist, und dann mit einem warmen Glasstab oder Draht entzündet. Hierbei verbrennt der Phosphor mit glänzendem Licht, es bilden sich dicke Nebel von fein vertheilter Säure, welche sich schnell verdichten, und sich in weissen, dem Schnee ähnlichen Flocken auf dem Boden des Tellers absetzen. Um reine wasserfreie Säure zu erhalten, muss die Luft sorgfältig getrocknet seyn; wenn sie noch etwas Feuchtigkeit enthält, so ist der wasserfreien Säure etwas Hydrat beigemengt.

Um grössere Mengen der Säure darzustellen, leitet man einen hinlänglich starken Strom von getrockneter Luft über brennenden Phosphor. Hierzu hat Delalande einen passenden Apparat angegeben.

Ein grosser Ballon *b* ist mit zwei Tubulaturen *tt* versehen, von denen die eine durch ein möglichst weites Glasrohr mit dem Chlorcalciumrohr *ab* verbunden ist, während der auf der anderen Seite des Ballons angebrachte Tubulus durch das Rohr *s* mit einer zweihalsigen Woulffschen Flasche in Verbindung steht. In dem durchbohrten Kork, welcher den Hals des weiten Ballons schliesst, steckt eine ziemlich weit hinabreichende Porcellanröhre *f*, an derem

Fig. 5.



unteren Ende ein kleines Porcellanschälchen mit Platindraht befestigt ist; da der Platindraht durch Einwirkung des Phosphors zuweilen abschmilzt, so muss man ihn durch übergeschobene Stückchen von den Röhren oder Stielen der sogenannten Köllner oder Thonpfeifen schützen; oder statt des Platindrahts nimmt man gesponnenen Asbest, wie er zuweilen im Handel zu haben ist; das obere Ende des Porcellanrohrs wird mit einem Stöpsel verschlossen. Auf dem mittleren Halse der Woulff'-schen Flasche ist ein Blechrohr aufgekittet, welches mit einem weiten, an einigen Stellen durchlöcherten Mantel *m* umgeben ist.

Zur Darstellung der wasserfreien Phosphorsäure wird zuerst der Zwischenraum des Blechrohrs zwischen *c* und *m* mit glühenden Kohlen gefüllt; es entsteht dadurch zunächst in dem Rohr *c* ein aufsteigender Luftstrom, wodurch die Luft aus dem Ballon *b* aspirirt wird, der dann wieder durch das Chlorcalciumrohr von aussen mit trockener Luft versehen wird. Man lässt nun ein Stückchen gut getrockneten Phosphor durch das Porcellanrohr in das Schälchen *e* fallen, und ehe man das Rohr *f* mit dem Stöpsel schliesst, wird der Phosphor durch Berührung mit einem erwärmten Glasstabe entzündet, worauf er mit glänzendem Licht verbrennt. Da nun in dem Apparat ein fortwährender Luftstrom in der Richtung der Pfeile stattfindet, so geht der Stickstoff durch das als Aspirator wirkende Blechrohr fort, und frische Sauerstoff haltende Luft tritt an die Stelle, so dass die Verbrennung nur aufhört, wenn aller Phosphor verbrannt ist; man bringt dann frischen Phosphor ein, und wiederholt die frühere Operation. Erhitzt sich der Ballon endlich zu stark, so lässt man ihn erst etwas abkühlen, und beginnt dann von Neuem. Die entstehende wasserfreie Phosphorsäure schlägt sich grösstentheils in dem Ballon selbst nieder, ein kleiner Theil nur wird in die Vorlage fortgerissen. Wesentlich ist es, dass das Rohr *ab*, und das aus diesem in den Ballon führende Verbindungsrohr hinlänglich weit sind, um genug frische Luft zuzuführen, weil sich sonst viel phosphorige Säure bilden würde, welche sich der Phosphorsäure beimengt.

Der Apparat lässt sich in den einzelnen Theilen vielfach abändern; statt durch das erwärmte Blechrohr *c* kann die Luft durch irgend eine andere Vorrichtung, wie sie sonst in neuerer Zeit vielfach angewendet sind, aspirirt werden. Der Ballon kann durch eine grosse Glasglocke mit zwei Tubulus ersetzt werden. Auch lässt sich ein grosser Schwefelsäureballon anwenden (siehe weiter unten S. 332 bei Dreibasische Phosphorsäure, Darstellung nach Mohr).

Amorpher Phosphor ist (nach Schrötter) besonders anwendbar zur Darstellung wasserfreier Phosphorsäure; man erhitzt das rothe Pulver in einem Strom trockener Luft in einer weiten Glasröhre, welche man immer nur stückweise erhitzt.

Die wasserfreie Phosphorsäure ist eine weisse, lockere, schneeähnliche Masse, sie ist amorph und ohne Geruch; auch bei höherer Temperatur ist sie nicht flüchtig, und scheidet sich daher beim Verbrennen des Phosphordampfs sogleich ab.

Die wasserfreie Säure hat eine grosse Verwandtschaft zum Wasser; in flüssiges Wasser gebracht, zeigt sich ein Zischen wie beim Eintauchen eines glühenden Metalls, und die Verbindung erfolgt unter Erhitzung. Die Säure entzieht besonders auch der Luft und anderen Gasen Feuchtigkeit, geringe Mengen Wasserdampf lassen sich

leicht erkennen, wenn ein Glasrohr mit einem hauchartigen Ueberzug von wasserfreier Phosphorsäure versehen wird; beim Hindurchleiten von trockenem Gas wird das Ansehen der Säure nicht verändert; bei Aufnahme der geringsten Spur von Feuchtigkeit aber wird die Säure durchsichtig und glasartig (Baumert).

Auf die feuchte Haut gebracht, wirkt sie vermöge ihrer Verwandtschaft zum Wasser zerstörend, in ähnlicher Weise wie ein glühender Körper. Ueberhaupt werden viele organische Körper durch Einwirkung von wasserfreier Phosphorsäure in der Weise zerlegt, dass sich der Sauerstoff der organischen Stoffe mit der erforderlichen Menge Wasserstoff zu Wasser vereinigt, während viele Körper hierbei gleichzeitig Kohlenwasserstoffe bilden; manche Ammoniaksalze organischer Säuren in dieser Weise behandelt, liefern die Nitrile.

Durch Vereinigung der Säure mit Wasser entstehen die Phosphorsäurehydrate (s. unten).

Die wasserfreie Phosphorsäure verbindet sich mit wasserfreiem Phosphorperchlorid zu Phosphoroxychlorid, $P \left\{ \begin{matrix} O_2 \\ Cl_3 \end{matrix} \right\}$.

$$2\,PO_5 + 3\,PCl_5 = 5\,P \left\{ \begin{matrix} O_2 \\ Cl_3 \end{matrix} \right\}.$$

Die Phosphorsäure wird in der Glühhitze durch Kohle unter Bildung von Kohlenoxyd und Phosphor, durch Metalle wie Kalium, Natrium, Zink, Eisen und einige andere unter Bildung von phosphorsaurem Metalloxyd und Phosphormetall zerlegt.

Jodkalium zerlegt sie unter Abscheidung von Jod unter starker Erhitzung, während sich zugleich an der Luft eine Flamme zeigt (Schönbein).

Wird wasserfreie Phosphorsäure in einer Kugelröhre mit metallischem Zink, am besten in einer Atmosphäre von Kohlensäure, erhitzt, so bildet sich Phosphor, der abdestillirt, und phosphorsaures Zinkoxyd bleibt zurück. Eine ähnliche Zersetzung wie die wasserfreie Säure giebt die glasige Phosphorsäure und ein saures $_c$phosphorsaures Salz. Wird der Versuch statt in Kohlensäure mit einer Perle von Phosphorsalz vor dem Löthrohr angestellt, so entwickelt sich Phosphorgas, welches sich an der Luft sogleich entzündet und verbrennt; ist die Perle einmal zum Rothglühen erhitzt, so zeigt sich diese Erscheinung auch noch einige Zeit nach dem Erhitzen während des langsamen Erkaltens.

Phosphorsäurehydrate [1]).

Die Phosphorsäure bildet mit Wasser verschiedene Hydrate, welche theils durch Auflösen der wasserfreien Säure in Wasser, theils

---

[1]) Literatur: A. Crum, Annal. d. Chemie u. Pharm. Bd. LXIII, S. 394; Pharm. Centralbl. 1848, S. 41; Jahresber. von Liebig u. Kopp 1847 u. 1848, S. 341. — Voegeli, Annal. d. Physik u. Chemie. Bd. LXXV, S. 282; Annal. d. Chemie u. Pharm. Bd. LXIX, S. 180; Journ. f. prakt. Chemie. Bd. XLVI, S. 157; Pharm. Centralbl. 1849, S. 129; Jahresber. von Liebig u. Kopp 1847 u. 1848, S. 694.— Bödecker, Annal. d. Chemie u. Pharm. Bd. LXIX, S. 206; Pharm. Centralbl. 1849, S. 282. — Marchand, Journ. f. prakt. Chemie. Bd. XLVI, S. 172; Pharm. Centralbl. 1849, S. 237; Jahresber. von Liebig u. Kopp 1849, S. 229. — H. Rose, Annal. d. Physik u. Chemie. Bd. LXXVI, S. 1 u. Bd. LXXVII, S. 288; Annal. d. Chemie u. Pharm. Bd. LXXVII, S. 249; Journ. f. prakt. Chemie. Bd. XLVIII, S. 78; Pharm. Centralbl. 1849, S. 529; Jahresber. von Liebig u. Kopp 1847 u. 1848. S. 337, 1849, S. 231. — Heintz, Annal. d. Physik u. Chemie. Bd. LXXIII. S. 122;

beim Zersetzen der phosphorsauren Salze erhalten werden. Die Hydrate enthalten verschiedene Mengen Hydratwasser; mehr noch als durch die Zusammensetzung unterscheiden sie sich durch ihre Eigenschaften, und namentlich dadurch, dass sie Salze von verschiedener Zusammensetzung und von sehr abweichenden chemischen und physikalischen Eigenschaften bilden.

Die Differenzen, welche die verschiedenen Hydrate der Phosphorsäure besonders in ihren Verbindungen zeigen, sind oft so gross, wie sie sonst nur bei ganz verschiedenartigen Säuren sich finden.

Das Hydrat, welches aus den gewöhnlichen, auch natürlich vorkommenden phosphorsauren Salzen abgeschieden wird, enthält 3 Aeq. Wasser, seine Zusammensetzung ist $3HO.PO_5$. Bei der Sättigung dieser Säure mit Basen tritt das Hydratwasser derselben in dem Maasse Aequivalent für Aequivalent aus, als eine Base (RO) an seine Stelle tritt; der Theil des Wassers, welches in dem Salz nicht durch Metalloxyd ersetzt ist, bleibt in dem neugebildeten Salz als wesentlicher Bestandtheil, als basisches Wasser zurück. Ist alles Wasser durch Metalloxyd ersetzt, so haben diese phosphorsauren Salze die Zusammensetzung $3RO.PO_5$. Ist weniger Metalloxyd aufgenommen, so enthalten sie, je nach der Menge Metalloxyd, noch 2 oder noch 1 Aeq.

Bd. LXXIV, S. 75 u. 449, u. Bd. LXXVII, S. 267; Annal. d. Chemie u. Pharm. Bd. LXVIII, S. 257 u. 287; Bd. LXXII, S. 264; Journ. f. prakt. Chemie. Bd. XLII, S. 142; u. Bd. XLVIII, S. 24; Pharm. Centralbl. 1848, S. 103 u. 657, 1849, S. 310; Jahresber. von Liebig u. Kopp 1847 u. 1848, S. 342 u. 343, u. 1849, S. 534. — Raewsky, Compt. rend. de l'Acad. Bd. XXVI, S. 205; Pharm. Centralbl. 1848, S. 285; Jahresber. von Liebig u. Kopp 1847. S. 340. — Rammelsberg, Annal. d. Physik u. Chemie. Bd. LXXVI, S. 261; Annal. d. Chemie u. Pharm. Bd. LXXII, S. 250; Pharm. Centralbl. 1849, S. 106; Jahresber. von Liebig u. Kopp 1847 u. 1848, S. 338. — Werther, Annal. d. Chemie u. Pharm. Bd. LXVIII, S. 312; Journ. f. prakt. Chemie. Bd. XLIII, S. 321; Pharm. Centralbl. 1848, S. 433; Jahresber. von Liebig u. Kopp 1847 u. 1848, S. 419. — Teschemacher, Mém. Chem. Soc. III. Bd. XVI, S. 13; Jahresber. von Liebig u. Kopp 1849, S. 775. — Herapath, Chem. Soc. Qu. Journ. Bd. II, S. 70; Jahresber. von Liebig u. Kopp 1849, S. 774. — L. Thompson, Pharm. J. Transact. Bd. VIII, S. 523; Pharm. Centralbl. 1849, S. 653; Jahresber. von Liebig u. Kopp 1849, S. 229. — Paine u. Way, Journ. R. Agric. Soc. of Engl. Bd. IX, S. 1; Jahresber. von Liebig u. Kopp 1849, S. 825. — Kühne, Archiv der Pharm. [2] Bd. LIX, S. 129; Pharm. Centralbl. 1849, S. 737 u. 764. — Ludwig, Archiv d. Pharm. [2] Bd. LIX, S. 19; Bd. LVI, S. 265, u. Bd. LXIX, S. 286; Pharm. Centralbl. 1849, S. 171; 1850, S. 109, u. 1852, S. 345; Jahresber. von Liebig u. Kopp 1847 u. 1848, S. 339; 1849, S. 230, u. 1852, S. 361. — Rodes, Pharm. Centralbl. 1851, S. 368. — Reynoso, Compt. rend. de l'Acad. Bd. XXXIV, S. 795. u. Bd. XXXVI, S. 411; Annal. d. Chemie u. Pharm. Bd. LXXXIII, S. 98; Journ. f. prakt. Chemie. Bd. LVI, S. 477; Jahresber. von Liebig u. Kopp 1852, S. 318. — Baer, Annal. d. Physik u. Chemie. Bd. LXXV, S. 152; Annal. d. Chemie u. Pharm. Bd. LXVIII, S. 255; Pharm. Centralbl. 1849, S. 116; Jahresber. von Liebig u. Kopp 1847 u. 1848, S. 340. — Marignac, Annales de chim. et phys. [3] Bd. XXXVIII, S. 148; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVIII, S. 232; Jahresber. von Liebig u. Kopp 1853, S. 341. — Ebermayer, Journ. f. prakt. Chemie. Bd. LX, S. 41; Jahresber. von Liebig u. Kopp 1853, S. 339. — Fresenius, Annal. d. Chemie u. Pharm. Bd. LXXXVI, S. 216; Pharm. Centralbl. 1853, S. 892; Jahresber. von Liebig u. Kopp 1853, S. 322. — de Clermont, Compt. rend. de l'Acad. Bd. XXXIX, S. 338; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXXI, S. 375; Journ. f. prakt. Chemie. Bd. LXIII, S. 73. — Zencker, Journ. f. prakt. Chemie. LVIII, S. 257; Annal. d. Chemie u. Pharm. Bd. LXXXVIII, S. 252; Pharm. Centralbl. 1853, S. 420; Jahresber. von Liebig u. Kopp 1853, S. 355. — Brandes, Archiv d. Pharm. [2] Bd. LXXIII, S. 174; Annal. d. Chemie u. Pharm. Bd. LXXXVIII, S. 272; Jahresber. von Liebig u. Kopp 1853, S. 381.

Wasser als flüchtige Base, so dass die Summe der Basen, Metalloxyd und Wasser, wieder = 3 Aeq. ist. Das basische Wasser lässt sich weder aus dem Säurehydrat, noch aus den Salzen, welche es noch enthalten, onne wesentliche Veränderung und ohne eigentliche Zersetzung für sich austreiben; es lässt sich aber durch Basen ersetzen. Wir bezeichnen daher dieses Säurehydrat als dreibasische oder als gewöhnliche Phosphorsäure, da die Salze dieses Hydrats die bekannteren und die in der Natur vorkommenden sind; zur Bezeichnung dieser dreibasischen Säure dient der Abkürzung wegen zweckmässig, nach Berzelius, der Buchstabe c, und das Hydrat ist dann $3\,HO\,.\,{}_cPO_5$.

Wird das ${}_c$Phosphorsäurehydrat erhitzt, so verliert es noch unter der Glühhitze 1 Aeq. Wasser, und es bleibt ein Hydrat $2\,HO\,.\,PO_5$ zurück; dieses unterscheidet sich von dem vorigen wesentlich durch seine Sättigungscapacität, indem es nur 2 Aeq. Base aufnimmt gegen Abgabe der äquivalenten Menge Wassers. Diese Salze enthalten, analog wie die der dreibasischen Säure, 2 Aeq. Metalloxyd (RO) und dann kein basisches Wasser, oder sie haben neben 1 Aeq. Metalloxyd noch 1 Aeq. basisches Wasser, welches hier als Base vorhanden ist, und sich nicht ohne wesentliche Veränderung der Säure austreiben lässt. Diese Salze können direct durch Vereinigung der Säure mit Metalloxyd erhalten werden, oder aus dem basisches Wasser enthaltenden ${}_c$phosphorsauren Salzen durch hinreichend starkes Erhitzen, um 1 Aeq. flüchtige Base zu verjagen. Das Säurehydrat $2\,HO\,.\,PO_5$ wird deshalb als zweibasisches Phosphorsäurehydrat oder als $2\,HO\,.\,{}_bPO_5$ bezeichnet. Die Salze dieses Hydrats sind wesentlich verschieden von den Salzen des dreibasischen Hydrats, was Clark 1828 zuerst bei der Reaction des neutralen Natronsalzes dieses Hydrats fand, welches salpetersaures Silberoxyd nicht gelb, wie das Natronsalz der dreibasischen Säure, sondern weiss fällt. Gay-Lussac zeigte dann 1829, dass die Eigenschaften der Säure sich von dem Natron auf andere Basen übertragen lassen.

Wird das Phosphorsäurehydrat bis zum Glühen erhitzt, so bleibt nur 1 Aeq. Wasser mit der Säure verbunden zurück, und das Hydrat ist dann $HO\,.\,PO_5$; es enthält 1 Aeq. Wasser, welches es in seinen Salzen gegen Metalloxyde austauscht, und die Salze sind daher alle $RO\,.\,PO_5$, sie enthalten kein basisches Wasser. Diese Säure wird daher als einbasische Phosphorsäure oder als $HO\,.\,{}_aPO_5$ bezeichnet; sie bildet sich, wie durch Glühen der vorigen Hydrate, so unmittelbar beim Auflösen von wasserfreier Säure in Wasser; sie unterscheidet sich von den anderen Hydraten dadurch, dass sie das Eiweiss coagulirt, wie Engelhardt und Berzelius 1826 zuerst bemerkten, was die anderen Hydrate nicht thun; von denen sie sich überdies durch die Zusammensetzung und die Eigenschaften ihrer Salze unterscheidet, welche alle die Formel $RO\,.\,PO_5$ haben; diese Salze bilden sich direct aus der Säure beim Sättigen mit Basen, oder durch Glühen derjenigen Salze des ein- oder zweibasischen Hydrats, welche nur 1 Aeq. nicht flüchtiges Metalloxyd enthalten.

Hiernach sind also drei verschiedene Hydrate der Phosphorsäure zu unterscheiden, welche sich verschieden zeigen in den Reactionen gegen Eiweisslösung, schwefelsaure Magnesia, salpetersaures Silberoxyd, molybdänsaures Ammoniak, und besonders in ihrer Sättigungscapacität und daher in der Zusammensetzung der Salze, wie Graham durch Clark's Angaben über das Verhalten des geglühten ${}_c$phosphorsauren

Natrons zur näheren Untersuchung veranlasst, zuerst nachwies. Er zeigte, dass die Hydrate einen verschiedenen Wassergehalt haben, und dass das basische Wasser der Hydrate in den Salzen Aequivalent für Aequivalent durch Basen ersetzt ist, dass daher die verschiedenen Hydrate, so wie sie sich durch den Wassergehalt unterscheiden, auch verschieden zusammengesetzte Salze geben. Er unterscheidet von der gewöhnlichen Phosphorsäure mit 3 HO, die Säure mit 2 Aeq. Wasser als Pyro- oder Paraphosphorsäure, und das Hydrat mit 1 HO als Metaphosphorsäure. Zweckmässiger werden wohl die Säuren nach ihrer Sättigungscapacität bezeichnet, und beim Schreiben ist der Abkürzung halber die Bezeichnung von Berzelius zu empfehlen; wir haben dann die drei Hydrate:

Dreibasisches oder gewöhnliches Phosphorsäurehydrat . . . . $= 3HO \, . \, {}_cPO_5$,
Zweibasisches Phosphorsäurehydrat, Pyrophosphorsäure von Graham . . . . $= 2HO \, . \, {}_bPO_5$,
Einbasisches Phosphorsäurehydrat oder Metaphosphorsäure von Graham . . . . $= HO \, . \, {}_aPO_5$.

Die auffallende und nach den damaligen Erfahrungen anomale Erscheinung, dass die Säure PO_5 Hydrate bilde, die nicht allein verschieden zusammengesetzt sind, sondern auch in ihren Eigenschaften und in der Zusammensetzung sowie den Eigenschaften ihrer Salze ein so abweichendes Verhalten zeigen, suchte Graham zu erklären, indem er angab, dass die Salze den Säurehydraten analog zusammengesetzte Verbindungen seyen, und das Hydratwasser der Säure in den Salzen sich durch äquivalente Mengen Basen ersetzt finde. Aber diese Angabe berichtet nur die Erscheinung selbst, sie giebt keinen Grund oder Erklärung für das Factum, denn das Sättigungsvermögen für Metalloxyde und das Binden von Hydratwasser sind gleichwerthige Thatsachen, wie auch Fleitmann und Henneberg angeben, die eine Thatsache erklärt aber an und für sich noch nicht die andere.

Liebig machte zuerst darauf aufmerksam, dass, statt in den verschiedenen Phosphorsäurehydraten, wie Graham, dasselbe Radical PO_5 anzunehmen, es mehr Wahrscheinlichkeit für sich habe, dass in denselben ein verschiedenes Radical enthalten sey, welches entsteht, indem die Bestandtheile der wasserfreien Phosphorsäure in das Radical ein- oder aus demselben austreten; danach sind dann die drei Phosphorsäuren:

$3HO . PO_5$ = dreibasisches Hydrat,
$3HO . PO_5 + (\frac{1}{2} PO_5) = 1\frac{1}{2}(2HO . PO_5)$ = zweibasisches Hydrat,
$3HO . PO_5 + 2PO_5 = 3(HO . PO_5)$ = einbasisches Hydrat.

Man kann annehmen, dass in den letzten beiden Hydraten $P_{1\frac{1}{2}}O_{7\frac{1}{2}}$ und P_3O_{15} enthalten ist, oder dass sie gepaarte Säuren sind, welche $\frac{1}{2}$ resp. $2PO_5$ als Paarling enthalten.

Fleitmann und Henneberg halten die Ansicht für die richtigere, nach welcher die Hydrate gleiche Sättigungscapacität haben, aber die Radicale ungleich zusammengesetzt sind, und um Brüche zu vermeiden, stellen sie folgende Reihe der Phosphorsäurehydrate auf:

$6HO . 2PO_5$ oder vielleicht P_2O_{10} = ${}_c$Phosphorsäurehydrat,
$6HO . 3PO_5$ oder „ P_3O_{15} = ${}_b$Phosphorsäurehydrat,
$6HO . 6PO_5$ oder „ P_6O_{30} = ${}_a$Phosphorsäurehydrat.

Hiernach wären diese Säuren sechsbasische, und das Radical ver-

schieden aber polymer ($= n . PO_5$); durch Aufnahme oder durch Ausscheiden von PO_5 geht eine Säure in die andere über.

Will man die Säurehydrate als Wasserstoffverbindungen betrachten, so hat man drei verschiedene Verbindungen:

$$3 HO . {}_cPO_5 = 3 H + PO_8,$$
$$2 HO . {}_bPO_5 = 2 H + PO_7,$$
$$HO . {}_aPO_5 = H + PO_6.$$

Die Radicale wären danach verschieden, und der Wasserstoff würde in den Salzen gegen Metalle ausgetauscht.

In der von Fleitmann und Henneberg angegebenen Reihe fehlen zwei Mittelglieder, $6 HO . 4 PO_5$ und $6 HO . 5 PO_5$, vielleicht auch das Endglied $6 HO . PO_5$. Die Mittelglieder sind nun wenigstens in ihren Salzen dargestellt durch Zusammenschmelzen der darüber und der darunter liegenden Glieder in passenden Verhältnissen. Fleitmann und Henneberg betrachten diese neuen Salze als wesentliche Beweise für die Richtigkeit ihrer Hypothese, doch könnte man die von ihnen dargestellten Mittelglieder auch als Doppelsalze ansehen.

Werden die verschiedenartigen Salze der dreibasischen Phosphorsäure durch eine stärkere Säure zersetzt, so ist die aus den verschiedenen Salzen abgeschiedene Säure immer dieselbe; dies ist jedoch bei den $_b$phosphorsauren Salzen nicht immer der Fall; es giebt wenigstens ein auf eigenthümliche Weise dargestelltes $_b$phosphorsaures Kupferoxyd, welches beim Zersetzen mit Schwefelwasserstoff eine $_b$Phosphorsäure liefert, die von der gewöhnlichen abweichende Eigenschaften hat (H. Rose); diese Modification ist aber nicht weiter untersucht (s. Anhang zur zweibasischen Phosphorsäure).

Die einbasische Säure wird dagegen in verschiedenartigen Modificationen erhalten, welche im freien Zustande, hauptsächlich aber in ihren Salzen sehr abweichende Eigenschaften zeigen, so dass diese Salze, welche wenigstens im trockenen Zustande, zuweilen auch im krystallisirten, gleiche procentische Zusammensetzung haben, in ihrem Verhalten oft so stark differiren wie die Salze ganz verschiedenartiger Säuren. Schon Graham bemerkte verschiedene Modificationen der Säure beim Natronsalz, später sind metaphosphorsaure Salze von verschiedenartigen Modificationen von Maddrell, von Fleitmann und Henneberg, zuletzt von Fleitmann dargestellt und untersucht, und man kann jetzt fünf Modificationen der $_a$Phosphorsäure unterscheiden, deren Salze im wasserfreien Zustande alle die Zusammensetzung nach der Formel $RO . {}_aPO_5$ zeigen.

Fleitmann und Henneberg suchen die Erklärung für diese Erscheinung in einer Polymerie der verschiedenen $_a$Phosphorsäurehydrate, und dem Wesen nach gab Liebig (in der Abhandlung über die Constitution der organischen Säuren) schon früher eine ähnliche Erklärung. Ist bei den drei verschiedenen Hydraten (nach Fleitmann und Henneberg) nur das Radical polymer ($6 HO . n PO_5$), so sind nach ihnen, bei den Metaphosphorsäuren die Hydrate oder die Salze polymer; sie unterscheiden daher die fünf bis jetzt dargestellten Metaphosphorsäuren:

Monometaphosphorsäure $= HO . {}_aPO_5$,
Dimetaphosphorsäure $= 2 HO . 2 {}_aPO_5$,
Trimetaphosphorsäure $= 3 HO . 3 {}_aPO_5$,
Tetrametaphosphorsäure $= 4 HO . 4 {}_aPO_5$,
Hexametaphosphorsäure $= 6 HO . 6 {}_aPO_5$.

Diese ${}_a$Säuren haben also gleiche Zusammensetzung, aber verschiedenes Atomgewicht. Unter welchen Umständen die eine oder die andere Modification sich bildet, darüber sind die Angaben noch zum Theil ungenau, so wie auch die Salze der einzelnen Säuren noch nicht vollständig untersucht sind.

Die ${}_c$phosphorsauren Salze, welche 3 Aeq. nicht flüchtiger Base enthalten, werden durch Erhitzen nicht zersetzt; diejenigen Salze, welche aber 1 Aeq. flüchtiger Base (Wasser oder Ammoniak) enthalten, geben beim Glühen ${}_b$phosphorsaures Salz; die Salze mit 2 Aeq. flüchtiger Basen geben beim nicht zu starken Erhitzen zweibasisches, beim Glühen einbasisches Salz; welche Modification der ${}_a$Phosphorsäure entsteht, hängt von verschiedenen Umständen ab. Die ${}_b$phosphorsauren Salze, mit 2 Aeq. nicht flüchtiger Basen bleiben beim Glühen unverändert, die sauren Salze verwandeln sich dabei in Metaphosphate.

Die wasserfreien ${}_a$phosphorsauren Salze zersetzen sich beim Erhitzen nicht, nur kann eine Modification der Säure hierbei in eine andere übergehen.

Beim Glühen der ein- oder zweibasischen phosphorsauren Salze mit überschüssigem Alkali verwandeln sie sich in dreibasische Salze, eben so auf nassem Wege zum Theil durch Erhitzen mit verdünnten Säuren, so Salpetersäure, leichter durch concentrirte Säuren; und beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure werden alle ein- und zweibasischen Salze zersetzt unter Bildung von ${}_c$Phosphorsäure.

Dreibasische Phosphorsäure.

Syn. Dreibasisch phosphorsaures Wasser. Phosphorsäurehydrat. Phosphorsäuretrihydrat. ${}_c$Phosphorsäure. Gewöhnliche Phosphorsäure. Krystallinische Phosphorsäure.

Die dreibasische Phosphorsäure ist die Phosphorsäure, welche sich in den natürlichen Verbindungen des Mineralreichs wie des Pflanzen- und Thierreichs ausschliesslich findet; die freie Säure ist $3\,HO\,.\,{}_cPO_5$; oder nach Fleitmann und Henneberg $6\,HO\,.\,2\,{}_cPO_5$.

Dieses Phosphorsäurehydrat bildet sich bei der langsamen Oxydation des Phosphors an feuchter Luft, so wie bei der Oxydation desselben auf nassem Wege, und seine Verbindungen entstehen durch Oxydation von Phosphor in der Hitze bei Gegenwart überschüssiger Basen; das freie Säurehydrat wird in wässeriger Lösung erhalten durch Zersetzung der phosphorsauren Salze mittelst stärkerer Säuren, oder unmittelbar durch Oxydation von Phosphor bei Gegenwart von Wasser.

Die Darstellung der Phosphorsäure aus den im Urin enthaltenen Salzen zeigte Marggraf schon 1740, Scheele lehrte diese Säure aus den Knochen abzuscheiden. Nachdem Homberg schon zu Anfang des 18. Jahrhunderts Phosphorsäure durch Verbrennen von Phosphor erhalten hatte, zeigte Lavoisier ihre Zusammensetzung und den Weg, sie durch Oxydation desselben mittelst Salpetersäure darzustellen.

Die älteste Methode der Darstellung der Phosphorsäure durch Abscheidung derselben aus Knochen, ist an und für sich die einfachere und die ökonomisch vortheilhaftere, da der Phosphor selbst erst, und nur mit Verlust aus den Knochen dargestellt wird. Seitdem aber der Phosphor im Grossen und zu verhältnissmässig wohlfeilem Preise fabricirt wird, und seitdem auch die Salpetersäure wohlfeil ist, wählt man zu Bereitung von Phosphorsäure vorzugsweise den Weg der Oxydation

von Phosphor, sobald es sich darum handelt, eine reine Säure zu erhalten, sey es behufs medicinischer Anwendung oder zur Darstellung reiner Präparate. Grössere Mengen von Phosphorsäure, besonders zur Darstellung grösserer Mengen phosphorsaurer Salze, oder wenn eine absolute Reinheit der Säure nicht erforderlich ist, bereitet man am Besten durch Zersetzung von gebrannten Knochen.

Zur Darstellung von Phosphorsäure aus Phosphor, früher wohl als *acidum phosphoricum e phosphoro* von der aus Knochen dargestellten unterschieden, oxydirt man den Phosphor zuerst an der Luft, und braucht dann zur vollständigen Oxydation der erhaltenen Säure nur noch mit etwas Salpetersäure zu kochen, um die letzten Spuren der phosphorigen Säure höher zu oxydiren, oder man oxydirt den Phosphor sogleich mittelst erwärmter Salpetersäure; der erstere Weg ist der wohlfeilere, der letztere erfordert ungleich weniger Zeit.

Will man grössere Mengen Phosphor langsam an der Luft sich oxydiren lassen, so muss Sorge getragen werden, dass er sich dabei nicht erhitze und dann entzünde; man bringt deshalb jede Phosphorstange in eine etwa 3 bis 4 Zoll lange und 4 bis 5 Linien weite, unten etwas verengte Glasröhre, legt mehrere solcher Glasröhren mit Phosphor auf einen Glas- oder Porcellantrichter, und stellt diesen auf ein Glasgefäss, welches etwas Wasser enthält. Das Ganze wird mit einer oben offenen Glasglocke überdeckt, welche auf einem feuchten Teller steht, ohne aber luftdicht zu schliessen. Man sieht bald die sich bildenden, im Dunkeln leuchtenden Nebel der phosphorigen Säure, die durch Anziehung von Feuchtigkeit schwerer werden und zu Boden sinken, wo sich nach und nach eine saure Flüssigkeit sammelt. Die anfangs gebildete phosphorige Säure geht bald durch weitere Oxydation grösstentheils in Phosphorsäure über, und es entsteht so das Gemenge, welches früher als phosphatische Säure (s. d. A.) bezeichnet ward. Das Zerfliessen des Phosphors dauert je nach der Temperatur verschieden lange; eine nicht zu niedrige Temperatur beschleunigt die Oxydation.

Man kann auch in der Weise verfahren, dass man auf einen grossen Porcellanteller eine 1 Zoll hohe Schicht grobgestossenes Glas bringt, dieses stark mit Wasser befeuchtet und darauf die Phosphorstangen legt, so aber, dass eine die andere nicht berührt; über das Ganze stellt man eine oben offene Glocke, und lässt den Phosphor zerfliessen; er oxydirt sich in diesem Apparat, weil er besser mit Luft in Berührung kommt, schneller, als wenn jede Stange in einem Glasrohr eingeschlossen ist. Nachdem aller Phosphor oxydirt ist, bringt man das Glas auf einen Trichter und wäscht es mit Wasser ab; die saure Flüssigkeit wird sodann eingedampft (Döbereiner).

Die nach der einen oder anderen Methode erhaltene Säure enthält neben Phosphorsäure noch immer phosphorige Säure, die Flüssigkeit wird deshalb mit Salpetertäure erwärmt, so lange sich durch Quecksilberoxydsalze oder durch Quecksilberchlorid, oder mit Zink und Schwefelsäure noch die Gegenwart von phosphoriger Säure erkennen lässt (s. unten). Sobald diese Säure vollständig oxydirt ist, wird die Flüssigkeit zum Austreiben der Salpetersäure und des Stickoxyds eingedampft.

Das gewöhnlichste Verfahren zur Darstellung von Phosphorsäure aus Phosphor besteht darin, dass man ihn in der Wärme in Salpeter-

säure löst, und den Ueberschuss derselben sowie das Wasser durch Abdampfen entfernt. Wird Phosphor in kleinen Stückchen in erhitzte Salpetersäure gebracht, oder wird er mit nicht zu schwacher Salpetersäure übergossen und erhitzt, so findet eine sehr heftige Einwirkung statt, in Folge deren der Phosphor auf der Oberfläche der Flüssigkeit leicht zu brennen anfängt, die Gefässe dann zerspringen, und der brenende Phosphor und die heisse Säure mit grosser Gefahr für den Arbeiter umhergeschleudert werden.

Viel weniger heftig und daher gefahrloser ist die Einwirkung bei Anwendung einer verdünnten Salpetersäure von 1,20 specif. Gewicht. Man bringt in eine tubulirte Retorte, welche 10 bis 12 Thle. Salpetersäure von 1,20 Dichtigkeit enthält, 1 Thl. Phosphor; die Retorte wird mit einer Vorlage verbunden, oder besser mittelst Kautschuks mit einem 3 bis 4 Fuss langen Glasrohr versehen und dann so hingestellt, dass der Retortenhals und das Rohr schwach aufwärts gerichtet sind, damit alle hier sich verdichtende Flüssigkeit in die Retorte zurückfliesst. Man erwärmt nun gelinde, und um die Hitze desto sicherer reguliren zu können, am besten auf freiem Feuer. Hierbei schmilzt zuerst der Phosphor, bald tritt dann eine lebhafte Gasentwickelung ein, und die Retorte füllt sich mit rothen Dämpfen von salpetriger Säure; die Hitze wird so gemässigt, dass die Gasentwickelung lebhaft aber gleichmässig stattfindet, ohne dass die Säure in zu lebhaftes Sieden geräth. Bei zu starkem Erhitzen, wenn die Salpetersäure siedet, entweicht ein grosser Theil derselben, ohne oxydirend auf den Phosphor zu wirken; er braucht eine gewisse Zeit zu seiner Oxydation, da diese natürlich nur auf der Oberfläche stattfindet. Auch soll (nach Reinsch) die Gegenwart von Luft in der Retorte günstig auf die Oxydation des Phosphors einwirken, wohl durch Wiederoxydation des Stickoxyds, welches bei Zutritt der Luft durch Phosphor nicht weiter zersetzt wird; beim Sieden der Säure wird aber alle Luft schnell aus der Retorte verjagt, und es wird dann das Stickoxyd durch den Phosphor vollständig desoxydirt zu Stickgas, welches entweicht. Um der Luft einen besseren Zutritt in die Retorte zu verschaffen, soll es zweckmässig seyn, in den Tubulus derselben einen eckigen Glasstöpsel lose einzustecken (Reinsch).

Wird eine Retorte mit Vorlage angewendet, so verdichten sich darin die entweichenden Dämpfe von Salpetersäure und phosphoriger Säure; sobald die Hälfte der Säure übergegangen ist, wird das in der Vorlage Befindliche in die abgekühlte Retorte zurückgegossen, und diese wieder erwärmt, so lange sich noch Einwirkung zeigt, oder noch ungelöster Phosphor vorhanden ist; sodann wird die erkaltete Flüssigkeit von dem etwa ungelöst gebliebenen erstarrten Phosphor abgegossen, und darauf durch Sieden concentrirt, entweder in einer Retorte, oder in einer Abrauchschale von echtem Porcellan. Im ersteren Falle destillirt man die Hälfte der Flüssigkeit ab, und man erhält in der Vorlage eine schwache Salpetersäure von 1,1 specif. Gewicht, die durch Zusatz von concentrirter Säure auf das specif. Gewicht von 1,20 gebracht und dann wieder zu Oxydation von Phosphor benutzt werden kann. Die Flüssigkeit aus der Retorte wird in eine Schale von echtem Porcellan gebracht und hierin über freiem Feuer abgedampft. Enthält sie noch hinreichend Salpetersäure, so zeigt sich bei einer gewissen Concentration derselben eine plötzliche und stürmische Entwickelung von

rothen Dämpfen, vielleicht indem sich hierbei eine Verbindung von Phosphorsäure mit Untersalpetersäure plötzlich zerlegt. Wenn keine sauren Dämpfe mehr entweichen, so ist alle Salpetersäure entfernt; die Flüssigkeit kann aber noch etwas phosphorige Säure enthalten; man setzt deshalb zu der heissen Flüssigkeit einige Tropfen Salpetersäure, so lange sich noch rothe Dämpfe bilden; sobald dieses aufhört, wird die Flüssigkeit eingedampft, bis keine sauren Dämpfe mehr entweichen, und bis zuletzt ein saurer Syrup von 1,880 specif. Gewicht zurückbleibt; dieser Syrup ist das Trihydrat der Phosphorsäure, $3HO.{}_cPO_5$.

Wird statt der verdünnten Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht eine stärkere angewendet, so darf der Phosphor nur in kleinen Stückchen in die schwach erwärmte Säure eingetragen werden, und zwar mit der Vorsicht, dass er sich nicht ausserhalb der Flüssigkeit schon entzünden kann, zweckmässiger ist aber immer die Anwendung einer schwächeren Säure.

Da die Anwendung der Salpetersäure kostspielieger ist, als die Oxydation durch den Sauerstoff der Luft, die Oxydation bei gewöhnlicher Temperatur aber den Nachtheil hat, dass sie lange Zeit erfordert, so hat man wiederholt versucht, aus dem Phosphor durch rasche Verbrennung in der Luft Phosphorsäure zu erhalten, welche Säure sich dann leicht in das Hydrat umwandeln lässt.

Die Verbrennung von mehr als ganz kleinen Stückchen Phosphor ist nicht immer ganz gefahrlos, denn man muss grosse Gefässe anwenden, wenn man nicht zum Ersatz für den verbrauchten Sauerstoff fortwährend frische Luft in das Gefäss, wo die Verbrennung stattfindet, leiten will; das sind Uebelstände, welchen Mohr dadurch zu begegnen sucht, dass er einen grossen Schwefelsäureballon von etwa 58 Liter Inhalt anwendet. Der Ballon kann mittelst eines durchbohrten Korks verschlossen werden, durch welchen ein im Lichten etwa 5 Linien weites, gebogenes Glasrohr aus dem Ballon in eine kleine Flasche geht, deren Boden mit Wasser bedeckt ist, um die aus dem grossen Ballon etwa entweichenden Säuredämpfe zu condensiren. An dem Kork ist weiter mittelst eines Kettchens von Platindraht, oder besser mit Asbestfäden eine kleine Schale von Porcellan aufgehängt; der Platindraht muss durch darübergeschobene thönerne Pfeifenstiele vor der Einwirkung des brennenden Phosphors geschützt werden, weil er sonst durch Bildung von Phosphorplatin leicht abschmilzt. Das Schälchen hängt in einiger Entfernung vom Boden des Ballons. Zu jeder Operation bringt man etwa 8 bis 10 Gramm gut abgetrockneten Phosphor in das Schälchen, entzündet ihn durch einen erhitzten Glasstab und lässt ihn verbrennen. Nach dem Aufhören der Verbrennung und dem Erkalten des Ballons wird durch Hineinblasen mittelst eines Blasebalgs das Gefäss mit frischer Luft gefüllt, worauf wieder 8 bis 10 Gramm Phosphor darin verbrannt werden können. Nach je 1 bis $1^1/_2$ Stunden etwa kann eine solche Operation wiederholt werden, und selbst noch öfter, so dass man in einem Tage 100 bis selbst 200 Gramm Phosphor in dieser Weise oxydiren kann. Die erhaltene Phosphorsäure sammelt sich in dem Ballon, sie zieht hier schnell Wasser an, und ist, wenn nicht zu viel Phosphor auf ein Mal genommen, und wenn die Luft nach jeder Operation gehörig erneuert ward, vollkommen frei von phosphoriger Säure (Mohr); um aber die etwa vorhandene zu oxydiren, und um

sicher zu seyn, dass dem Trihydrat nichts vom Bihydrat oder Monohydrat der Säure beigemengt ist, wird die Lösung der Säure in wenig Wasser mit etwas Salpetersäure erhitzt und darauf zum Syrup abgedampft.

Die aus reinem Phosphor dargestellte Säure enthält höchstens geringe Mengen von phosphoriger Säure oder von Salpetersäure, und wenn diese unrein war, vielleicht auch etwas Salzsäure.

Die phosphorige Säure ist durch ihre reducirende Eigenschaft, selbst in geringer Menge, leicht zu erkennen; bei Gegenwart derselben wird sich auf Zusatz von schwefliger Säure die Phosphorsäure trüben durch Abscheidung von Schwefel; die unreine Lösung fällt aus Quecksilbersublimat Quecksilberchlorür; salpetersaures Quecksilberoxydul wird dadurch schwärzlich gefällt, nicht gelblichweiss wie von reiner Phosphorsäure; mit salpetersaurem Silberoxyd gekocht, wird die Lösung getrübt durch Abscheidung von Silber; mit reinem Zink und Schwefelsäure zusammengebracht, giebt die phosphorige Säure Phosphorwasserstoff, welcher Kupfervitriollösung schwarz fällt. Durch Erhitzen mit Salpetersäure wird die phosphorige Säure leicht zu Phosphorsäure oxydirt.

Ein Gehalt von Salpetersäure giebt sich durch die Reaction auf Indigo oder Eisenvitriol zu erkennen. Bei einem Gehalt von Salzsäure löst sich der Niederschlag mit salpetersaurem Silberoxyd nicht vollständig in Salpetersäure, indem Chlorsilber zurückbleibt.

Durch Abdampfen können diese Säuren entfernt werden.

Ist der Niederschlag, welchen Silbersalz in der Säure bei Zusatz von etwas Ammoniak hervorbringt, nicht gelb, sondern zum Theil weiss, so ist noch von dem Mono- oder dem Bihydrat der Säure beigemengt; durch Kochen mit Wasser werden diese Hydrate vollständig in das Trihydrat umgewandelt.

Die Phosphorsäure kann auch bei dem Abdampfen in Porcellangefässen leicht etwas Thonerde aufgenommen haben; beim Uebersättigen mit Ammoniak bildet sich dann ein gelatinöser Niederschlag, der in Säuren wie in Kalilauge löslich ist.

Der gewöhnliche Phosphor des Handels ist nun wohl nie ganz rein, er enthält meist immer etwas Arsen, und häufig auch Spuren von Schwefel. Die daraus bereitete Phosphorsäure enthält dann etwas arsenige Säure und Arsensäure, und Spuren von Schwefelsäure. Bringt Barytsalz in der Säure einen in verdünnter Salzsäure unlöslichen Niederschlag hervor, so zeigt diese Reaction Schwefelsäure an, welche durch Erhitzen entfernt werden kann.

Die Gegenwart von arseniger Säure und Arsensäure wird durch den gelben Niederschlag erkannt, der sich bildet, wenn die verdünnte Säure, vollständig mit Schwefelwasserstoff gesättigt, 1 bis 2 Tage in einer verschlossenen Flasche an einem mässig warmen Ort stehen bleibt.

Enthält die arsenhaltige Phosphorsäure auch noch phosphorige Säure, wie dies bei der durch Zerfliessen von Phosphor bereiteten Säure der Fall ist, so scheidet sich beim Eindampfen dieser verdünnten Flüssigkeit für sich, ohne Zusatz von Salpetersäure, bei einer bestimmten Concentration plötzlich ein schwarzes Pulver von metallischem Arsen aus, welches hier durch Reduction der Arsensäure mittelst der phosphorigen Säure sich bildet, entweder indem sich diese direct

oxydirt, oder vielleicht, indem sie bei der Concentration zerfällt in Phosphor und Phosphorwasserstoff (s. phosphorige Säure), welche letztere Verbindung sich dann mit den Arsensäuren zersetzt in Phosphorsäure, Wasser und reines Arsen. Man kann durch diese Reaction die mit phosphoriger Säure verunreinigte Phosphorsäure durch Eindampfen von Arsen befreien, und die reine Flüssigkeit dann durch Erhitzen mit Salpetersäure oxydiren.

Sicherer ist die Abscheidung des Arsens mit Schwefelwasserstoff; die eingedampfte und von Salpetersäure befreite Lösung wird mit Wasser verdünnt und durch langsames Einleiten von Schwefelwasserstoff damit gesättigt; die Flüssigkeit bleibt an einem mässig warmen Ort einige Tage in einem bedeckten Gefässe stehen; zeigt sie nach dieser Zeit nicht mehr den Geruch nach Schwefelwasserstoff, so wird sie von Neuem damit behandelt; ist der Geruch nach mehrtägigem Stehen noch deutlich wahrnehmbar, so wird sie auf 40^0 bis 50^{0}C. erwärmt, wodurch das Schwefelarsen sich zu dichten Flocken vereinigt und leicht absetzt; die Flüssigkeit wird filtrirt, in einer Schale zur Verjagung des Schwefelwasserstoffs erwärmt und dann eingedampft Enthält die Phosphorsäure bei der Behandlung mit Schwefelwasserstoff noch Salpetersäure, so bildet sich etwas Schwefelsäure, welche sich durch Abdampfen verjagen lässt.

Handelt es sich darum, grössere Mengen von Phosphorsäure darzustellen, besonders zur Bereitung von phosphorsauren Salzen, so scheidet man die Säure aus den Knochen ab, wie Scheele es zuerst lehrte; diese Knochen-Phosphorsäure (*Acidum phosphoricum ex ossibus*) wird aus weissgebrannten Knochen erhalten, indem man dieselben mit Schwefelsäure zerlegt, wobei sich Gyps bildet, der namentlich in concentrirten Lösungen bei Ueberschuss von Schwefelsäure fast ganz unlöslich ist und sich daher abscheidet, während die freie Phosphorsäure nebst geringen Mengen von Kalk- und Magnesiasalz in Lösung bleibt.

Man nimmt zur Darstellung die weissgebrannten Knochen, zuweilen gemahlen, die sogenannte Bein- oder Knochenasche, besser die ganzen Knochen; denn diese verwandeln sich erst in dem Maasse, als sie durch die Säure zersetzt werden, in einen feinen Brei: Auf 100 Theile weissgebrannter Knochen werden nach verschiedenen Vorschriften 50 bis 150 Thle. Schwefelsäure verwendet; ein Ueberschuss an dieser Säure schadet nicht, da er durch Verdampfen entfernt werden kann; es ist aber unnöthig, mehr als 10 Thle. Schwefelsäure auf 10 Gewichtstheile Knochen zu nehmen.

Zehn Theile gebrannter Knochen werden in einem Gefäss von Steinzeug oder Porcellan, oder in einem mit Blei ausgeschlagenen Holzgefäss mit 30 bis 40 Thln. Wasser übergossen und dann unter Umrühren mit 9 bis 9$\frac{1}{2}$ Thle. concentrirter Schwefelsäure versetzt. Die Masse bleibt unter öfterem Umrühren 24 Stunden stehen. Es werden darauf noch 50 bis 60 Thle. Wasser hinzugefügt, die Masse dann einige Tage in gelinder Wärme digerirt und zuletzt unter häufigem Rühren zum Kochen erhitzt. Wenn die Knochen nun vollständig in einen gleichmässigen Brei verwandelt sind, so bringt man denselben zur Trennung des Gypses auf genässte Leinwand und presst ihn aus; der Rückstand wird einige Mal mit warmem Wasser angerührt und wieder ausgepresst. Die durchgepresste Flüssigkeit bleibt in einem Gefässe stehen,

bis sie sich geklärt hat; die klare Lösung enthält neben Phosphorsäure namentlich noch viel schwefelsauren Kalk; sie wird zur Syrupsdicke eingedampft und dann concentrirte Schwefelsäure tropfenweise zugesetzt, so lange sich noch schwefelsaurer Kalk abscheidet, der in der concentrirten Flüssigkeit bei Ueberschuss von Schwefelsäure fast ganz unlöslich ist.

Die ganze Masse gesteht daher zuletzt in Folge des sich abscheidenden Gypses zu einem Brei, der wieder auf feuchte Leinwand gebracht, ausgepresst und dann abgewaschen wird. Wenn bei wiederholtem Eindampfen auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure sich keine Spur Gyps mehr abscheidet, so ist der Kalk so vollständig wie möglich entfernt; die Flüssigkeit wird dann weiter eingedampft, worauf nach längerem Stehen der sehr concentrirten Flüssigkeit sich saure phosphorsaure Magnesia in Krystallen ausscheidet. Die von diesem Salz abgegossene Säure muss zuletzt zur Verjagung der Schwefelsäure in Platingefässen abgedampft werden, so lange noch saure Dämpfe entweichen; Porcellangefässe lassen sich hierzu nicht verwenden, weil sie von der sauren Flüssigkeit zu stark angegriffen werden (Liebig).

Statt den gelösten Kalk aus der unreinen Phosphorsäure durch überschüssige Schwefelsäure abzuscheiden, kann man auch Weingeist hierzu anwenden, und in diesem Falle können beim Abdampfen Porcellangefässe benutzt werden; daher diese Reinigungsart der Säure besonders dann angewandt wird, wenn man keine Platingefässe zur Disposition hat. Man mischt in diesem Falle die zur Syrupsdicke eingedampfte Phosphorsäure mit dem zwei- oder dreifachen Volum Weingeist von 85^0 Tralles; beim Stehen scheidet sich nun aller Kalk in der Form von schwefelsaurem Kalk ab, wenn genug Schwefelsäure vorhanden ist, was daran erkannt wird, das ein Tropfen Schwefelsäure in der weingeistigen Lösung keinen Niederschlag mehr hervorbringt; entsteht dagegen dadurch eine Trübung, so fügt man noch etwas Schwefelsäure hinzu, weil sonst ein Theil des Kalks als phosphorsaures Salz sich abscheidet, wodurch ein Verlust an Phosphorsäure herbeigeführt würde.

Trübt Schwefelsäure die weingeistige Flüssigkeit nicht mehr, so wird diese nach dem Absetzen filtrirt und das Filtrat in einer Retorte zur Gewinnung des Weingeistes abdestillirt. Es bleibt hierbei Phosphorsäure zurück, aber zugleich etwas Aetherphosphorsäure und Aetherschwefelsäure, welche sich durch Einwirkung der Säure auf den Alkohol beim Erhitzen gebildet haben; bei steigender Temperatur zersetzen sich diese Aethersäuren und färben dadurch die Phosphorsäure; durch Erhitzen mit wenig reiner Salpetersäure wird die gefärbte Säure wieder farblos.

Die so gereinigte und concentrirte Phosphorsäure kann noch Schwefelsäure enthalten, wenn letztere bei der Zersetzung der Knochen im Ueberchuss angewandt war; sie wird durch Erhitzen in Platingefässen verjagt. Will man die Anwendung derartiger Gefässe vermeiden, so muss man zum Zersetzen der Knochen, wie zum Fällen des Kalks nicht zu viel Schwefelsäure nehmen, was bei vorsichtigem Arbeiten recht wohl möglich ist; enthält aber die Flüssigkeit einen Ueberschuss an dieser Säure, so kann dieser durch Digeriren mit feingemahlener Knochenasche grösstentheils entfernt werden (Otto).

Statt mit Weingeist, lässt sich die rohe Phosphorsäure mit Ammo-

niak reinigen; man versetzt dann die saure Flüssigkeit nach dem Abpressen von schwefelsaurem Kalk mit kohlensaurem Ammoniak bis zur Neutralisation; hierbei scheiden sich Kalk und Magnesia vollständig als basisch phosphorsaure Salze ab; das Filtrat, welches phosphorsaures Ammoniak enthält, wird eingedampft, und das trockene Ammoniaksalz in einem Platintiegel geglüht; hierbei bleibt nun aber das Hydrat der einbasischen Phosphorsäure zurück; durch Auflösen und Kochen mit Wasser wird es dann in das Trihydrat übergeführt.

Wenn die Phosphorsäure aus Knochen nicht mit Ammoniak gereinigt ist, so enthält sie immer noch Magnesia; diese Base lässt sich dadurch abscheiden, dass die eingedampfte Säure längere Zeit in Platingefässen auf 316° C. erwärmt wird (Gregory); es scheidet sich die Magnesia hierbei als ein unlösliches Doppelsalz von einbasisch-phosphorsaurer Magnesia mit Natron ab; die Zusammensetzung des sich bildenden krystallinischen Niederschlages ist $3(MgO\,.\,{}_aPO_5) + NaO\,.\,{}_aPO_5$ (Maddrell).

Die aus Knochen bereitete Phosphorsäure ist nie ganz rein; sie enthält meistens etwas Arsen, wenn die angewandte Schwefelsäure unrein war, und dieser Gehalt giebt sich beim Behandeln der sauren Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff zu erkennen; der Schwefelwasserstoff fällt zugleich Blei, wenn dieses Metall aus der Schwefelsäure oder durch Anwendung von Bleigefässen in die Lösung gekommen ist. — Meistens enthält die Säure auch noch Schwefelsäure beigemengt; Chlorbarium bringt dann in der sauren Flüssigkeit einen weissen, in verdünnten Säuren unlöslichen Niederschlag hervor.

Wenn bei dem Abdampfen zu stark erhitzt ward, so ist der gewöhnlichen Phosphorsäure etwas Metaphosphorsäure beigemengt; es wird durch den weisslichen Niederschlag in Silbersalzen, und dadurch, dass die Säure Eiweiss coagulirt, erkannt.

Immer fast enthält die Knochenphosphorsäure noch Spuren von Kalk, der auf Zusatz von überschüssigem Ammoniak als basisch-phosphorsaurer Kalk niederfällt; enthält die Säure gleichzeitig einbasische Phosphorsäure, so kann sich ein lösliches Doppelsalz von metaphosphorsaurem Kalk und Ammoniak bilden; der Kalk fällt aus der Lösung dieses Salzes dann erst auf Zusatz von oxalsaurem Kali.

Magnesia, welche nicht leicht vollständig aus der Knochenphosphorsäure abgeschieden wird, fällt beim Neutralisiren der Säure mit überschüssigem Ammoniak als krystallinischer Niederschlag von phosphorsaurem Magnesia-Ammoniak nieder.

War die Phosphorsäure mit Ammoniak gereinigt, so enthält sie meistens noch etwas Ammoniak, welches beim Uebersättigen mit Kalk oder Kali erkannt wird.

Wird die schon etwas concentrirte Säure in Gefässen von Porcellan eingedampft, so nimmt sie Thonerde aus der Glasur auf, welche dabei stark angegriffen wird; Ammoniak fällt dann basisch-phosphorsaure Thonerde aus der Lösung, welche sich durch ihre Auflöslichkeit in Kalilauge, und durch die blaue Farbe, welche sie beim Glühen mit salpetersaurem Kobaltoxydul vor dem Löthrohr annimmt, von dem ähnlichen Kalksalz unterscheidet.

Ein Gehalt an Eisenoxyd in der Säure wird durch die Reaction mit Schwefelcyankalium angezeigt.

Die Säure aus den Knochen enthält ausserdem immer etwas Na-

tronsalz. Es ist nicht wohl möglich, aus der unreinen Säure, wie sie gewöhnlich aus Knochen erhalten wird, ein ganz reines Product darzustellen.

Um eine chemisch reine Phosphorsäure zu erhalten, soll man (nach L. Thompson) die feingepulverte Knochenasche, mit Wasser angerührt, mit Oxalsäure digeriren und das Filtrat eindampfen; beim Concentriren der Flüssigkeit zersetzt sich der Ueberschuss an Oxalsäure.

Eine reine Phosphorsäure kann aus den gebrannten Knochen nur dann erhalten werden, wenn man den phosphorsauren Kalk derselben zuerst in phosphorsaures Bleioxyd umwandelt und dieses dann zerlegt. Man löst zu dem Ende Knochenasche in der Wärme in der möglichst kleinsten Menge Salpetersäure, und fällt die heisse Lösung mittelst gelösten essigsauren Bleioxyds, dem etwas freie Essigsäure zugesetzt ist, um zu verhindern, dass sich basisch-phosphorsaurer Kalk zugleich mit dem Bleisalz niederschlage. Die Lösung des Kalksalzes kann auch mit salpetersaurem Bleioxyd gefällt werden. Der Niederschlag von phosphorsaurem Bleioxyd wird gut mit kochendem Wasser ausgewaschen, dann getrocknet und geglüht, um etwa vorhandene organische Substanzen zu zerstören. Man zerreibt das geglühte Salz, digerirt es mit $^1/_3$ seines Gewichts Schwefelsäurehydrat, das mit seinem 12 bis 16fachen Gewicht Wasser verdünnt ist, und filtrirt; enthält das Filtrat noch etwas Blei, so wird es mit Schwefelwasserstoff behandelt, filtrirt und nach dem Eindampfen im Platintiegel geglüht, um alle Schwefelsäure zu entfernen. Der Rückstand ist dann Monohydrat; durch Kochen mit Wasser und Eindampfen in Platin wird das reine Phosphorsäuretrihydrat erhalten (Berzelius).

Man kann auch die Knochenasche zuerst mit Schwefelsäure zersetzen, indem man 16 Thle. Knochenmehl mit 14 Thln. Schwefelsäure, welche mit Wasser verdünnt ist, digerirt; das Filtrat wird mit 17 Thln. Bleizucker, der in Wasser gelöst und mit 4 Thln. Essigsäure versetzt ist, gefällt; der gut ausgewaschene und scharf getrocknete Niederschlag wird mit $^3/_{10}$ seines Gewichts Schwefelsäure, die mit ihrem vierfachen Gewicht Wasser verdünnt ist, zersetzt, und nach dem Digeriren filtrirt; das Filtrat ist verdünnte reine Phosphorsäure, die weder Blei, noch Kalk, noch Schwefelsäure enthält (Roder).

Eine chemisch reine Phosphorsäure wird am besten aus reinem, krystallisirtem, neutralem, phosphorsaurem Natron erhalten, dessen Lösung in der Wärme mit essigsaurem Bleioxyd gefällt wird; der Niederschlag wird mit kochendem Wasser ausgewaschen, dann, in Wasser vertheilt, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, die Flüssigkeit nach dem Erwärmen filtrirt und in einer Platinschale eingedampft.

Das Phosphorsäuretrihydrat wird beim Abdampfen der Lösung als ein dicker Syrup erhalten; nach längerem Stehen bei Abschluss der Luft bilden sich darin zuweilen durchsichtige harte kandisartige Krystalle, welche die Zusammensetzung $3HO . {}_cPO_5$, wie der reine Syrup, haben. Die Säure zieht an der Luft schnell Feuchtigkeit an und zerfliesst; sie löst sich leicht in Wasser oder Weingeist; nach Dalton enthält die wässerige Säure:

von 1,85	specif.	Gewicht	= 50	Procent
„ 1,60	„	„	= 40	„
„ 1,39	„	„	= 30	„
„ 1,23	„	„	= 20	„
„ 1,10	„	„	= 10	„

Hiermit stimmen freilich wenig die Versuche von Mohr, wonach eine Säure

von 1,263 specif. Gewicht 29,12 Proc. wasserleere = 40,0 Trihydrat
„ 1,13 „ „ 15,4 „ „ oder 21,2 „

enthält.

Die Säure wirkt im verdünnten Zustande nicht giftig, wenn sie nicht phosphorige Säure enthält.

Sie verändert sich nicht in mässiger Wärme und verliert bei 149° C. noch kein Wasser; bei 160° entweicht Hydratwasser, und bis gegen 220° erhitzt, bleibt Phosphorsäurebihydrat oder Pyrophosphorsäure zurück; bei stärkerem Erhitzen geht noch mehr Wasser fort und nach dem Glühen bleibt Phosphorsäuremonohydrat oder Metaphosphorsäure zurück, die beim Erhitzen in offenem Gefässe sich verdampfen lässt (siehe zweibasische und einbasische Phosphorsäure weiter unten).

Mit Kohle erhitzt, wird die Säure nur theilweise reducirt, indem ein grosser Theil derselben sich vor der Reduction als Monohydrat verflüchtigt. Mit Kohle und Platin geglüht, wird sie zum Theil unter Bildung von schmelzbarem Phosphorplatin reducirt; beim Glühen der freien Säure in Platintiegeln muss daher die Gegenwart organischer Stoffe und reducirender Gase durchaus vermieden werden.

Bunce[1]) glaubte gefunden zu haben, dass sich Phosphorsäurehydrat beim Verdampfen in saurer Lösung verflüchtige. Diese Angabe widerspricht früheren wie späteren Erfahrungen; die Ursache des Irrthums scheint darin zu liegen, dass beim Erhitzen von den Salzen der dreibasischen Phosphorsäure mit überschüssiger Salzsäure oder Salpetersäure, sich ein Theil der Säure in zweibasische Phosphorsäure umsetzt, und daher aus der Lösung nicht mehr vollständig durch Bittererde und Ammoniak gefällt wird (siehe bei phosphorsaure Salze).

Syrupdicke Phosphorsäure absorbirt reichlich Stickoxydgas, sie färbt sich dabei schwach gelblich, die Flüssigkeit wird dicker und nach einiger Zeit bilden sich kleine Krystalle; beim Zusammenbringen mit Wasser löst die Masse sich leicht unter Entwickelung von Stickoxyd (Reinsch).

Die Phosphorsäure scheint auch mit der arsenigen Säure eine Verbindung einzugehen; das Trihydrat lässt sich in der Wärme mit arseniger Säure zusammenschmelzen; wässerige Phosphorsäure löst ferner weissen Arsenik, und beim Abdampfen bilden sich Krystallkörner.

Dreibasisch-phosphorsaure Salze.

Das Phosphorsäuretrihydrat ist unter allen Umständen eine dreibasische Säure, und bildet mit den Basen die dreibasisch-phosphorsauren Salze; die Salze dieser Säure sind es, die in den verschiedenen Naturreichen vorkommen. In den Salzen dieser gewöhnlichen Phosphorsäure sind nun nicht nothwendig alle drei Aequivalente des Hydratwassers durch Metalloxyd ersetzt, sondern jene bilden sich, indem 3, 2 oder 1 Aeq. Metalloxyd RO an die Stelle von 3, 2 oder 1 Aeq. des Hydratwassers der Säure $3\,HO\,.\,{}_cPO_5$ treten; das in den letzten Fällen nicht durch Metalloxyd ersetzte Wasser bleibt in dem gebildeten Salz als ein wesentlicher Bestandtheil, als Base oder als basisches Wasser zurück. Es entstehen demnach, je nachdem 1, 2 oder 3 Aeq. Wasser durch Metalloxyd ersetzt sind, drei

[1]) Jahresber. von Liebig u. Kopp 1851, S. 613.

Reihen dreibasisch-phosphorsaurer Salze, deren Zusammensetzung sich folgendermaassen bezeichnen lässt, wenn man 1 Aeq. Metalloxyd von der Zusammensetzung des Kalis u. a. mit RO bezeichnet:

Trihydrat.	Saure Salze.	Neutrale Salze.	Basische Salze
$\left.\begin{matrix}HO\\HO\\HO\end{matrix}\right\}\cdot{}_cPO_5.$	$\left.\begin{matrix}RO\\HO\\HO\end{matrix}\right\}\cdot{}_cPO_5.$	$\left.\begin{matrix}RO\\RO\\HO\end{matrix}\right\}{}_cPO_5.$	$\left.\begin{matrix}RO\\RO\\RO\end{matrix}\right\}\cdot{}_cPO_5.$

Will man auch das Wasser mit RO bezeichnen, so kann man allgemein die Formel der phosphorsauren Salze $= 3\,RO\,.\,{}_cPO_5$ geben.

Bei den Basen von der Zusammensetzung R_2O_3 vertritt 1 Aeq. derselben 3 Aeq. Wasser im Hydrat, und die Salze dieser Basen haben dann die Formel $R_2O_3\,.\,{}_cPO_5$.

Fleitmann und Henneberg verdoppeln die Formeln der phosphorsauren Salze, sie bezeichnen sie als $6\,RO\,.\,2\,{}_cPO_5$.

In der Bezeichnung der phosphorsauren Salze von verschiedener Zusammensatzung herrscht eine grosse Verwirrung. Häufig werden die Salze, je nachdem darin 1, 2 oder 3 Aeq. Metalloxyd enthalten sind, als ein-, zwei- oder dreibasische bezeichnet, diese Art der Benennung ist aber unrichtig, insofern alle die Salze dreibasische sind, da das Wasser hier auch als wesentlicher Bestandtheil, als Base auftritt, und durch Entfernung desselben ein ganz anderes Salz sich bildet, ein Salz der zwei- oder einbasischen Phosphorsäure.

Berzelius nahm die Phosphorsäure für eine zweibasische Säure, weil die sogenannten neutralen, besonders die alkalischen Salze der Säure 2 Aeq. Metalloxyd enthalten, und diese Salze früher am genausten bekannt waren; er betrachtete daher die Salze $\left\{\begin{matrix}2\,RO\\HO\end{matrix}\right\}\cdot{}_cPO_5$ als die normalen phosphorsauren Salze, und bezeichnete sie im wasserfreien Zustande als $2\,RO\,.\,{}_cPO_5$; aber in diesem Zustande existiren die früheren Salze nicht mehr; es sind jetzt neue Salze von wesentlich anderen Eigenschaften. Berzelius betrachtete das in den getrockneten Salzen enthaltene 1 Aeq. Wasser nicht als Constitutions- oder basisches Wasser, sondern als ein erst bei höherer Temperatur fortgehendes Krystallwasser, wie ja auch z. B. das Halhydratwasser bei schwefelsauren Salzen sich erst in höherer Temperatur als Krystallwasser ausscheiden lässt.

Berzelius nennt daher die Salze $\left\{\begin{matrix}2\,RO\\HO\end{matrix}\right\}\cdot{}_cPO_5$ neutrale Salze; die Verbindungen $3\,RO\,.\,{}_cPO_5$ Salze, und die Salze $\left\{\begin{matrix}RO\\2\,HO\end{matrix}\right\}\cdot{}_cPO_5$ saure Salze.

L. Gmelin bezeichnet die Phosphorsäure als eine dreibasische Säure, nennt aber die Salze $\left\{\begin{matrix}RO\\2\,HO\end{matrix}\right\}\cdot{}_cPO_5$ dennoch einfach saure Salze; die Salze $\left\{\begin{matrix}2\,RO\\HO\end{matrix}\right\}\cdot{}_cPO_5$ bezeichnet er als halbphosphorsaure, und die Salze $3\,RO\,.\,{}_cPO_5$ eindrittelphosphorsaure Salze.

Am richtigsten wären die Salze $3\,RO\,.\,{}_cPO_5$ als die neutralen zu bezeichnen, dann sind die Salze $\left\{\begin{matrix}2\,RO\\HO\end{matrix}\right\}\cdot{}_cPO_5$ anderthalbfachsaure, und die Salze $\left\{\begin{matrix}RO\\2\,HO\end{matrix}\right\}\cdot{}_cPO$ zweifach-saure Salze.

Man kann aber auch alle Salze als neutrale Salze betrachten, da wir ja das Wasser hier als Base ansehen, und demnach also immer 3 RO vorhanden sind. Wenn demnach die Bezeichnung von Berzelius mit neutralem, basischem und saurem Salz auch streng genommen nicht richtig ist, so kann man sie doch beibehalten, um nicht die Verwirrung in der Bezeichnung zu vermehren, weil sonst einmal z. B. das Salz $3\,NaO \cdot {}_cPO_5$, ein ander Mal das Salz $\left\{\begin{matrix} 2\,NaO \\ HO \end{matrix}\right\} \cdot {}_cPO_5$ als neutrales phosphorsaures Salz bezeichnet würde. Für die Beibehaltung der Benennung nach Berzelius kann weiter angeführt werden, dass das Natronsalz $\left\{\begin{matrix} 2\,NaO \\ HO \end{matrix}\right\} \cdot {}_cPO_5$ zu den gebräuchlichsten phosphorsauren Salzen gehört, und dass es allgemein als ein neutrales Salz bezeichnet wird, da es nur schwach alkalisch reagirt. Diese Reaction wäre kein Hinderniss, es als sauer zu bezeichnen, da ja auch die Carbonate der Alkalien trotz ihrer alkalischen Reaction als neutrale Salze bezeichnet werden.

Wir bezeichnen demnach die drei Reihen phosphorsaurer Salze nach Berzelius als:

Basische ${}_c$phosphorsaure Salze: $3\,RO \cdot {}_cPO_5$

Neutrale ${}_c$phosphorsaure Salze: $\left\{\begin{matrix} 2\,RO \\ HO \end{matrix}\right\} \cdot {}_cPO_5$,

Saure ${}_c$phosphorsaure Salze: $\left\{\begin{matrix} RO \\ 2\,HO \end{matrix}\right\} \cdot {}_cPO_5$.

Das Phosphorsäurehydrat verbindet sich direct mit den reinen Basen, es zersetzt in wässeriger Lösung leicht die kohlensauren und borsauren, beim Erwärmen auch die salpetersauren Salze und zum Theil die Metallchloride, beim stärkeren Erhitzen sogar die schwefelsauren Salze.

Von den basischen und neutralen Salzen der Phosphorsäure lösen sich nur die der Alkalien in Wasser auf, die Lösungen der ersteren reagiren stark, die der letzteren schwach alkalisch. Die übrigen basisischen und neutralen ${}_c$phosphorsauren Salze sind in Wasser unlöslich; sie bilden sich durch Zersetzung mittelst doppelter Wahlverwandtschaft, wenn ein lösliches Salz der betreffenden Base mittelst ${}_c$phosphorsauren Alkalis gefällt wird. Häufig verschwindet hierbei der anfangs entstehende Niederschlag, indem er in einem Ueberschuss des Metallsalzes sich löst; bei Zusatz von mehr phosphorsaurem Alkali wird er bleibend. Der anfangs entstandene, in einem Ueberschuss des Metallsalzes gelöste Niederschlag erscheint oft auch wieder beim Erhitzen der Flüssigkeit, und es ensteht dann zuweilen selbst ein starker Niederschlag, der beim Erkalten der Flüssigkeit aber wieder verschwindet; erst beim wiederholten abwechselnden Erhitzen und Erkalten zeigt sich zuweilen eine bleibende Trübung; dieses Verschwinden des beim Erhitzen gebildeten Niederschlags beim Erkalten ist besonders charakteristisch für die dreibasisch-phosphorsauren Salze, und unterscheidet sie von den Salzen der zweibasischen Säure (H. Rose).

Manche Metallsalze, z. B. essigsaures Bleioxyd, werden schon durch freie Phosphorsäure, andere durch lösliche phosphorsaure Salze gefällt.

Beim Fällen eines löslichen neutralen Metallsalzes durch basisches wie durch neutrales phosphorsaures Alkali ist der Niederschlag

häufig basisches Salz, die Lösung enthält dann bei Anwendung von basischem $_c$phosphorsauren Alkali neutrales Salz und reagirt neutral; war zum Fällen neutrales $_c$phosphorsaures Alkali genommen, so enthält sie freie Säure oder ein saures Salz, und reagirt sauer, während jede der Salzlösungen vor der Fällung für sich neutral oder gar alkalisch reagirte. So giebt eine neutral reagirende Lösung von salpetersaurem Silberoxyd mit der basisch reagirenden Lösung von neutralem $_c$phosphorsauren Natron einen indifferenten Niederschlag und eine Flüssigkeit, welche freie Salpetersäure enthält und stark sauer reagirt:

$$\underbrace{3\,AgO.NO_5}_{\text{salpetersaures Silberoxyd}} + \underbrace{\left\{\begin{matrix}2\,NaO\\HO\end{matrix}\right\}.{}_cPO_5}_{\text{neutr. }_c\text{phosphors. Natron}} = \underbrace{3\,AgO.{}_cPO_5}_{_c\text{phosphorsaures Silberoxyd}} + 2\underbrace{(NaO.NO_5)}_{\text{salpetersaures Natron}} + \underbrace{HO.NO_5}_{\text{freie Salpetersäure.}}$$

Die basischen und neutralen phosphorsauren Salze der erdigen Alkalien und der Metalloxyde sind unlöslich in Wasser, sie lösen sich meist leicht in verdünnten Mineralsäuren, viele auch in Phosphorsäure, zum Theil auch leicht in Kohlensäure und in organischen Säuren: Essigsäure, Weinsäure, Milchsäure und anderen. Die freie Phosphorsäure fällt daher die Lösungen von freiem Baryt, Strontian oder Kalk, aber nicht die Salze dieser Basen, welche erst durch phosphorsaure Alkalien präcipitirt werden; der Niederschlag löst sich in Säuren, wenn diese hinreichend verdünnt sind, um die entstehenden Salze in Lösung zu halten. Verdünnt man die Mineralsäuren hinlänglich, so lösen 2 Aeq. Säure 1 Aeq. basischen Salzes:

$$\underbrace{3\,CaO.{}_cPO_5}_{\text{bas. }_c\text{phosphorsaurer Kalk}} + 2\,NO_5 = 2\underbrace{(CaO.NO_5)}_{\text{salpetersaurer Kalk}} \text{ und } \underbrace{\left\{\begin{matrix}CaO\\2\,HO\end{matrix}\right\}.{}_cPO_5}_{\text{saurer }_c\text{phosphorsaurer Kalk.}}$$

Es bilden sich 2 Aeq. neutrales Salz der lösenden Säure auf 1 Aeq. saures phosphorsaures Salz.

Bei Anwendung von organischen Säuren lösen 2 Aeq. derselben etwas mehr als 1 Aeq. basisches Salz, weil ein Theil desselben sich schon als solches in dem Salz der organischen Säure neben dem sauren phosphorsauren Salz löst (A. Crum). Die nicht flüchtigen Alkalien scheiden aus sauren Lösungen der phosphorsauren Salze diese wieder ab.

Die in Wasser unlöslichen Phosphate lösen sich nach Zusatz verschiedener Salze etwas darin auf, so bei Gegenwart von Chlornatrium, mehr noch bei Gegenwart von Ammoniaksalzen, besonders von Salmiak. Die Lösungen vieler Phosphate in hinreichend Säure werden daher selbst durch überschüssiges Ammoniak oft nicht mehr gefällt. Die neutralen phosphorsauren Salze der erdigen Alkalien (RO) bilden mit den Alkalien (KO) unlösliche Doppelsalze, deren Zusammensetzung $\left\{\begin{matrix}2\,RO\\KO\end{matrix}\right\}.{}_cPO_5$ ist. Solche Verbindungen sind unzweifelhaft häufig in der beim Glühen organischer Körper zurückbleibenden Kohle enthalten, indem Salzsäure aus derselben, nach dem völligen Auswaschen mit Wasser, neben Kalk oder Magnesia oft auch wesentliche Mengen Kali

oder Natron aufnimmt. Man erhält diese Doppelsalze, indem man ein inniges Gemenge von 1 Aeq. neutralem phosphorsauren, oder pyrophosphorsaurem Erdalkali ($2\,RO\,.\,{}_bPO_5$) mit 1 Aeq. kohlensaurem Kali oder Natron so lange glüht, als noch Gewichtsverlust durch entweichende Kohlensäure entsteht. Die Masse erleidet hierbei keine Schmelzung, und sintert nicht einmal zusammen. Wird das geglühte Salz mit Wasser erhitzt und ausgewaschen, so bleibt das Doppelsalz $\left\{\begin{matrix}2\,RO\\KO\end{matrix}\right\}.{}_cPO_5$ ungelöst zurück, häufig unrein, indem, namentlich bei zu langem Auswaschen, phosphorsaures Alkali sich löst, und dann ein basisch-phosphorsaures Erdalkali zurückbleibt mit mehr oder weniger Doppelsalz gemengt. Diese Verbindungen, welche Baryt, Strontian, Kalk oder Magnesia neben Kali, Natron oder Lithion enthalten, sind von H. Rose zuerst dargestellt und von Weber untersucht; sie zeigen sich unter dem Mikroskope meistens krystallinisch.

Aehnliche Verbindungen bilden sich auch beim Glühen der ${}_b$phosphorsauren Erdalkalien mit den Chloriden der Alkalimetalle bei Gegenwart von Feuchtigkeit, indem hier Salzsäure entweicht.

Auf nassem Wege lassen sich diese Verbindungen, wie es scheint, nicht darstellen; wird z. B. eine Lösung von phosphorsaurem Kalk in Salzsäure mit überschüssigem Ammoniak gefällt, so enthält der gut ausgewaschene Niederschlag kein Ammoniak mehr.

Vielleicht existirt noch eine zweite Art von solchen Doppelverbindungen der Phosphorsäure, welche auf 1 Aeq. Säure 2 Aeq. Alkali und 1 Aeq. erdiges Alkali enthält, daher $= \left\{\begin{matrix}RO\\2\,KO\end{matrix}\right\}.{}_cPO_5$. Diese Verbindungen bilden sich wahrscheinlich beim Glühen von neutralem ${}_c$phosphorsauren oder pyrophosphorsaurem Alkali mit kohlensaurem Erdalkali. Die Bildung eines solchen löslichen Doppelsalzes scheint die Ursache zu seyn, dass beim Auswaschen eines geglühten Gemenges von neutralem pyrophosphorsauren Natron mit kohlensaurem Kalk (je 1 Aeq.) das Wasser Phosphorsäure und Kalk aufnimmt (H. Rose).

Die phosphorsauren Salze, welche 3 Aeq. nicht flüchtiges Oxyd enthalten, verändern sich beim Glühen für sich nicht; die basischen ${}_c$phosphorsauren Alkalien verändern sich auch nicht beim Glühen mit Kohle, ausser wenn zugleich Kieselsäure einwirkt, wobei sich dann etwas kieselsaures Salz bildet, und zugleich etwas Phosphor frei und abgeschieden wird. Die basischen Salze der übrigen Metalloxyde werden durch Glühen mit Kohle, zum Theil auch mit Wasserstoff reducirt, theils bildet sich Phosphormetall, theils entweicht Phosphor, und es bleibt Metall oder Metalloxyd zurück.

Die Phosphate, welche Wasser oder ein flüchtiges Oxyd neben 2 Aeq. nicht flüchtigem Metalloxyd enthalten, gehen beim Erhitzen, einige schon über 200° C., andere erst beim Glühen, oft indem sie zugleich schmelzen, in ${}_b$phosphorsaure Salze über. Beim Glühen derselben mit Kohle bildet sich oft basisches Phosphat unter Abscheidung von etwas Phosphor.

Beim Glühen des neutralen ${}_c$phosphorsauren Natrons mit Salmiak bildet sich neben ${}_b$phosphorsaurem Salz auch etwas Chlornatrium, indem sich zugleich etwas Phosphorperchlorid verflüchtigt. Wird die Masse dann längere Zeit bei Zutritt von feuchter Luft erhitzt, so bildet sich wieder etwas Salzsäure, welche verdampft (H. Rose). Die

Lösungen von neutralem phosphorsauren Alkali in überschüssiger Salzsäure verändern sich nicht, wenn sie bei 100° C. abgedampft werden; wird der Rückstand aber auf 150° C. erhitzt, so bildet sich neben Chlornatrium $_b$phosphorsaures und auch etwas $_a$phosphorsaures Salz (Fresenius).

Beim Glühen mit reinem Alkali werden manche in Wasser unlösliche Phosphate, wie die von Magnesia, Eisenoxyd, Nickeloxydul u. a. vollständig zersetzt; anderen wird die Säure in geringer Menge und unvollständig entzogen, so dem phosphorsauren Kalk u. a. Vollständiger zersetzt ein Ueberschuss von schmelzendem kohlensauren Alkali viele unlösliche phosphorsaure Salze, indem basisches phosphorsaures Alkali entsteht, welches beim Auswaschen mit Wasser sich löst, während reines oder kohlensaures Metalloxyd ungelöst zurückbleibt. Bei den Phosphaten der erdigen Alkalien ist die Zersetzung in dieser Weise besonders unvollständig.

Die sauren $_c$phosphorsausen Salze entstehen aus den basischen und neutralen Salzen bei Zusatz von überschüssiger Säure, sie sind alle in Wasser löslich; durch absoluten Weingeist werden diese Lösungen häufig zersetzt in unlösliches basisches Salz, welches sich grösstentheils abscheidet, und in freie Säure, welche einen veränderlichen Theil des Salzes in Lösung erhält; beim Kochen der Flüssigkeit scheidet sich dieser zum Theil aus.

Beim Glühen für sich verwandeln die sauren Salze sich unter Verlust des Wassers, und indem sie meistens zu glasigen Massen schmelzen, in einbasisch-phosphorsaures Salz; beim Glühen mit Kohle bildet sich häufig wieder basisch-dreibasisch-phosphorsaures Salz, indem 2 Aeq. der Phosphorsäure zu Phosphor reducirt werden (s. Darstellung des Phosphors).

Alle phosphorsauren Salze werden auf nassem Wege durch Schwefelsäure zersetzt; sind die schwefelsauren Salze in Wasser, Weingeist oder Aether unlöslich, so lassen sie sich meistens vollständig von der Phosphorsäure trennen.

Die Lösungen der dreibasisch-phosphorsauren Salze sind dadurch leicht zu erkennen, dass sie die löslichen Magnesiasalze, besonders bei Zusatz von Ammoniak selbst bei starker Verdünnung und dann krystallinisch fällen; sie fällen die Lösung von salpetersaurem Silberoxyd gelb; sie coaguliren auch bei Zusatz von Essigsäure nicht das Eiweiss; die in überschüssiger Salpetersäure oder Salzsäure gelösten $_c$phosphorsauren Salze geben auf Zusatz von molybdänsaurem Ammoniak einen gelben, in Säuren unlöslichen Niederschlag, der aber in Ammoniak, sowie in überschüssigem $_c$phosphorsauren Alkali löslich ist; die Reaction erfolgt daher sicherer bei Gegenwart von nur wenig phosphorsaurem Salz; bei äusserst geringen Spuren von Phosphorsäure zeigt sich der Niederschlag erst beim Kochen der Flüssigkeit, oder es entsteht nur eine gelbe Färbung der Lösung.

$_c$Phosphorsaures Aethyloxyd. Die dreibasische Phosphorsäure verbindet sich mit 1, 2 oder mit 3 Aeq. Aethyloxyd; die erste dieser Verbindungen ist von Lassaigne entdeckt, später von Liebig und Pelouze näher beschrieben.

Die beiden letzten Verbindungen sind von Vögeli entdeckt und untersucht. Die Verbindung mit 3 Aeq Aethyloxyd entspricht den neutralen zusammengesetzten Aethern, die anderen Verbindungen sind Säu-

ren, welche analog der Aetherweinsäure sich mit Metalloxyden zu neutralen Salzen verbinden. Diese Verbindungen bilden sich bei Einwirkung von Phosphorsäure oder Phosphorperchlorid auf Alkohol oder Aether.

1) $_c$Phosphorsaures Aethyloxyd, neutrales. Phosphorsäureäther: $3\,C_4H_5O \,.\, {}_cPO_5$. Der Aether bildet sich bei Einwirkung von wasserfreier Phosphorsäure auf Alkohol, jedoch nur in geringer Menge; er entsteht ferner bei der trockenen Destillation von biätherphosphorsauren Salzen (Vögeli), oder durch Einwirkung von Jodäthyl auf $_c$phosphorsaures Silberoxyd (de Clermont).

Zu seiner Darstellung wird biätherphosphorsaures Bleioxyd in einer Retorte im Oelbad auf 180° bis 190° C. erhitzt; sobald das Salz anfängt zu schmelzen, zeigt sich ein angenehmer ätherartiger, zugleich aber auch ein etwas brenzlicher Geruch, und es bilden sich schwere weisse Dämpfe, welche sich in der Vorlage zu einer wasserhellen Flüssigkeit verdichten. War bei der Zerlegung des Salzes die Temperatur auf 200° C. gestiegen, so ist das Destillat stark brenzlich und bräunlich gefärbt.

Das Bleisalz der Biäthylphosphorsäure zerfällt beim vorsichtigen Erhitzen einfach in ätherphosphorsaures Bleioxyd und Phosphorsäureäther:

$$\underbrace{2\left(\left.\begin{matrix}2\,C_4H_5O\\ PbO\end{matrix}\right\}.\,{}_cPO_5\right)}_{\text{biätherphosphorsaures Aethyloxyd}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_4H_5O\\ 2\,PbO\end{matrix}\right\}.\,{}_cPO_5}_{\text{ätherphosphorsaures Bleioxyd}} \text{ und } \underbrace{3\,C_4H_5O\,.\,{}_cPO_5}_{_c\text{phosphorsaures Aethyloxyd.}}$$

Bei der trockenen Destillation von biätherphosphorsauren Salzen mit stärkeren Basen als Bleioxyd, ist die Zerlegung nicht so einfach wie bei diesem Salz, und es findet sich im Rückstand dann auch phosphorsaures Metalloxyd (Vögeli).

Auch durch Erhitzen von basischem phosphorsaurem Silberoxyd mit Jodäthyl im Wasserbade bildet sich der Phosphorsäureäther; die erhitzte Masse wird mit Aether ausgezogen, und der Aether von der Lösung abdestillirt; der Destillationsrückstand wird dann kurze Zeit auf 160° C. erhitzt, und darauf im Vacuum bei 140° C. überdestillirt; das Destillat ist neutrales $_c$phosphorsaures Aethyloxyd (Clermont). Dieser so erhaltene Aether ist eine farblose Flüssigkeit.

Das ölige Destillat aus dem biätherphosphorsaurem Bleisalz ist eine neutrale Flüssigkeit von fadem, ekelerregenden Geschmack, es mischt sich mit Wasser, wie mit Alkohol oder Aether; es siedet im reinen Zustande bei 101° C. (Vögeli, nach de Clermont noch nicht bei 160°), wird aber bei der Destillation theilweise zersetzt (Vögeli).

2) Biätherphosphorsäure. Saures $_c$phosphorsaures Aethyloxyd: $\left.\begin{matrix}2\,C_4H_5O\\ HO\end{matrix}\right\}.\,{}_cPO_5$. Diese Säure bildet sich bei der langsamen Einwirkung von wasserfreier Phosphorsäure auf Aether oder wasserfreien Alkohol; ob sie auch durch Einwirkung auf starken wasserhaltenden Alkohol entsteht, ist zweifelhaft. Auch bei der Anwendung von absolutem Weingeist bildet sie sich nicht in grosser Menge; im günstigsten Fall wird von 5 Thln. wasserfreier Phosphorsäure 1 Thl. biätherphosphorsaures Bleisalz erhalten (Vögeli).

Zur Darstellung der Säure bringt man eine Schale mit wasserfreier

Phosphorsäure unter eine Glasglocke neben eine Schale mit absolutem Alkohol, wobei die Säure langsam zerfliesst. Die zerflossene Masse wird mit Wasser verdünnt, mit kohlensaurem Bleioxyd gesättigt und das Filtrat bei gelinder Wärme eingedampft; aus der concentrirten Flüssigkeit krystallisirt dann zuerst ätherphosphorsaures Bleioxyd; die von den Krystallen abgegossene Flüssigkeit wird, wenn sie sauer geworden ist, wieder mit kohlensaurem Bleioxyd neutralisirt und dann weiter eingedampft; aus der concentrirten Lösung scheidet sich nun das biätherphosphorsaure Bleioxyd in Form einer wawellitartigen Krystallmasse aus. Diese Verbindung wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhalten, dann in Wasser gelöst, die Auflösung mit Schwefelwasserstoff zersetzt, der Niederschlag abfiltrirt, und die Flüssigkeit unter der Luftpumpe eingedampft, wobei die Biätherphosphorsäure als eine dicke syrupartige, durchaus unkrystallinische Masse zurückbleibt. Da ein kleiner Theil der Biätherphosphorsäure sich beim Eindampfen zersetzt, so ist immer etwas Aetherphosphorsäure beigemengt. Beim Erhitzen zersetzt die Säure sich leicht, es zeigen sich stechend saure Dämpfe, zugleich bemerkt man aber auch den aromatischen Geruch von Phosphorsäureäther; bei Erhöhung der Temperatur findet endlich eine weitere Zersetzung der Masse unter Aufbrausen statt, und es bleibt Phosphorsäure zurück.

Biätherphosphorsaures Bleioxyd: $\left.\begin{matrix}2\,C_4H_5O\\ PbO\end{matrix}\right\} \cdot {}_cPO_5$. Das nach der oben angegebenen Weise dargestellte und gereinigte Bleisalz zeigt ein verschiedenes Ansehen je nach der verschiedenen Art der Darstellung. Aus einer wässerigen heiss gesättigten Lösung scheidet es sich beim Erkalten in dem Kaffëin ähnlichen Krystallmassen ab; beim langsamen Verdunsten einer kalten wässerigen Auflösung bildet es schöne, oft messbare Krystallnadeln; aus einer warmen alkoholischen Lösung setzt es sich in seideglänzenden Nadeln ab. Das Salz ist weiss, von seideartigem Glanz; es löst sich schon in nicht viel kaltem, leichter noch in heissem Wasser auf, ziemlich leicht in verdünntem kalten Weingeist; in absolutem Alkohol ist es in der Kälte schwierig, leichter bei 40° C. löslich. Auf Wasser geworfen, zeigen die Krystalle des Bleisalzes eine tanzende Bewegung; bei 170° C. nehmen sie noch nicht an Gewicht ab; bei 180° C. schmilzt das Salz und erstarrt bei 175° zu einer krystallinischen Masse; über 180° C. zersetzt es sich unter Bildung von Phosphorsäureäther (s. Darstellung desselben), und ätherphosphorsaurem Bleioxyd; wird es an der Luft stärker erhitzt, so entweichen neben brennbaren Gasen auch Dämpfe von Phosphorsäure.

Biätherphosphorsaurer Kalk: $\left.\begin{matrix}2\,C_4H_5O\\ CaO\end{matrix}\right\} \cdot {}_cPO_5$. Dieses Salz kann aus der freien Säure durch Sättigen mit kohlensaurem Kalk, oder durch Zersetzung des in Alkohol gelösten Bleisalzes mit einer alkoholischen Kösung von Chlorcalcium und Verdampfen des Filtrats erhalten werden. Aus der weingeistigen Lösung krystallisirt es beim Abdampfen in Nadeln; beim Umkrystallisiren aus Alkohol wird es in seideglänzenden, lockeren Krystallmassen wie das Bleisalz erhalten. Es ist wasserfrei, leicht in Wasser und in wässerigem Weingeist, weniger leicht in reinem Alkohol löslich. Beim Erhitzen wird es zersetzt.

Die übrigen Salze der Biätherphosphorsäure sind nicht genauer

untersucht, sie können durch Sättigen der freien Säure oder durch doppelte Zersetzung des Bleisalzes leicht dargestellt werden.

Das Barytsalz krystallisirt in Nadeln oder Blättern, ist leicht löslich in Wasser und in verdünntem Alkohol.

Das Kupfersalz krystallisirt nicht; die biätherphosphorsaure Magnesia schwierig; das Nickelsalz krystallisirt leicht in Wasser haltenden Blättchen; alle diese Salze sind leicht löslich (Vögeli).

Zweifach saures ${}_c$phosphorsaures Aethyloxyd. Aetherphosphorsäure: $\left.\begin{matrix} C_4H_5O \\ 2\,HO \end{matrix}\right\} \cdot {}_cPO_5$. Diese Säure bildet sich bei der Einwirkung von wasserfreier Phosphorsäure auf Aether oder Alkohol vorzugsweise, sie wird auch beim Zusammenbringen von dreibasischem Phosphorsäurehydrat mit Alkohol erhalten (s. Aetherphosphorsäure, Bd. I, S. 124, und Supplement S. 48).

${}_c$Phosphorsaures Ammoniak. 1) Basisches Salz: $3\,NH_4O \,.\, {}_cPO_5$. Wenn eine concentrirte Lösung von neutralem phosphorsauren Ammoniak mit überschüssigem Ammoniak versetzt wird, so erstarrt die Flüssigkeit durch Ausscheidung des basischen Salzes zu einem Krystallbrei. Das Salz verliert an der Luft schnell einen Theil des Ammoniaks und geht allmählig in neutrales Salz über. Beim Erhitzen geht mehr und mehr Ammoniak fort, und beim Glühen bleibt Einfach-Phosphorsäurehydrat zurück.

2) Neutrales Salz: $\left.\begin{matrix} 2\,NH_4O \\ HO \end{matrix}\right\} \cdot {}_cPO_5$. Dieses Salz mit 2 Aeq. Ammoniumoxyd findet sich zuweilen im Guano (Teschemacher). Wässerige Phosphorsäure wird mit Ammoniak oder kohlensaurem Ammoniak gesättigt und die Lösung abgedampft; ist die Flüssigkeit dadurch sauer geworden, so wird sie mit Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt. Beim langsamen Erkalten der heissen Lösung krystallisirt das neutrale Ammoniaksalz in grossen Krystallen des 2- und 1gliedrigen Krystallsystems. Die Krystalle schmecken kühlend salzig, etwas stechend, und verwittern an der Luft; sie verlieren dabei Ammoniak und werden sauer; das Salz löst sich in 4 Thln. kaltem und in weniger heissem Wasser, ist aber unlöslich in Alkohol; beim Verdampfen der wässerigen Lösung wird sie unter Ammoniakverlust sauer. Durch Glühen wird das Salz wie das vorige zersetzt.

3) Saures Salz: $\left.\begin{matrix} NH_4O \\ 2\,HO \end{matrix}\right\} \cdot {}_cPO_5$. Wird wässerige Phosphorsäure unvollständig mit Ammoniak neutralisirt, so krystallisirt beim Abdampfen dieses Salz in Quadratoctaëdern oder in vierseitigen Prismen. Die Krystalle sind an der Luft unveränderlich, sie lösen sich in 5 Thln. kaltem und in weniger kochendem Wasser, die Lösung reagirt sauer; beim Verdampfen derselben krystallisirt das Salz unverändert.

Beim Glühen hinterlässt dieses Salz, wie die vorigen, einbasisches Phosphorsäurehydrat ($HO \,.\, {}_aPO_5$).

${}_c$Phosphorsaures Amyloxyd. Wird Phosphorperchlorid mit Amylalkohol gemischt, so bilden sich, ähnlich wie bei der Einwirkung des Chlorids auf gewöhlichen Alkohol, neben Amylchlorid und Salzsäure, Verbindungen von Phosphorsäure mit Amyloxyd; diese Verbindungen sind sauer, und bilden mit den Basen nur lösliche und meist unkrystallisirbare Salze; das Barytsalz ist krystallisirbar; das Bleisalz

ist ziemlich schwer löslich; die Verbindungen werden meist leicht zersetzt (Fehling).

${}_cPhosphorsaures Antimonoxyd: $\left.\begin{matrix}2\,SbO_3\\3\,HO\end{matrix}\right\}\,.\,3\,{}_cPO_5$. Wenn frisch gefälltes Antimonoxyd mit wässeriger Phosphorsäure digerirt wird, so krystallisirt beim Abdampfen der sauren Lösung dieses saure Salz in kleinen Säulen heraus, sie enthalten wahrscheinlich 3 Aeq. Wasser, und nicht, wie Brandes angiebt, 2 Aeq. Das Salz löst sich nicht in Wasser, es wird durch Waschen damit unter Entziehung von Säure zersetzt; kaltes Wasser lässt ein basisches Salz $2\,SbO_3\,.\,{}_cPO_5$, zurück; durch Auskochen mit Wasser wird noch mehr Säure entzogen, und es bleibt dann ein Salz $4\,SbO_3\,.\,{}_cPO_5$, vielleicht nur ein Gemenge von 2 Aeq. freiem Antimonoxyd mit dem basischen Salz $2\,SbO_3\,.\,{}_cPO_5$, zurück.

${}_c$Phosphorsaurer Baryt. 1) Basisches Salz: $3\,BaO\,.\,{}_cPO_5 + HO$. Dieses Salz wird durch Fällen von Chlorbarium mit basisch-${}_c$phosphorsaurem Natron ($3\,NaO\,.\,{}_cPO_5$) oder mit gewöhnlichem neutralen ${}_c$phosphorsauren Natron unter Zusatz von Ammoniak erhalten; es scheidet sich hierbei als ein schweres körniges Pulver aus, während die überstehende Flüssigkeit neutral bleibt. Es enthält Wasser, welches selbst bei 200° C. noch nicht vollständig fortgeht, verändert sich nicht an der Luft und zieht keine Kohlensäure daraus an.

2) Neutrales Salz: $\left.\begin{matrix}2\,BaO\\HO\end{matrix}\right\}\,.\,{}_cPO_5$. Der neutrale phosphorsaure Baryt wird so dargestellt, dass man eine wässerige Lösung von Chlorbarium mit neutralem phosphorsaurem Ammoniak oder Natron fällt, aber nicht vollständig, so dass noch etwas Chlorbarium in Lösung bleibt. Das Salz scheidet sich als ein schuppig krystallinischer Niederschlag aus, es ist fast unlöslich in Wasser, bei 20° C. löst es sich in 20570 Theilen; ein Zusatz von Chlorbarium, Chlornatrium oder von Ammoniaksalzen macht es etwas löslicher; nach Ludwig löst es sich in 4362 Thln. Wasser, welches 1,2 Proc. Chlornatrium und 0,8 Proc. Chlorbarium enthält. Durch Zusatz von reinem Ammoniak wird es unlöslicher; es löst sich leicht in verdünnter Salpetersäure oder Salzsäure, weniger leicht in Essigsäure, von welcher es 400 Thle. von 1,032 specif. Gewicht bedarf.

Aus der sauren Lösung des Salzes in Salpeter- oder Salzsäure fällt überschüssiges Ammoniak immer basisch-phosphorsauren Baryt $3\,BaO\,.\,{}_cPO_5$ (Berzelius), oder Verbindungen von basischem mit neutralem phosphorsaurem Salz; die Niederschläge enthalten gleichzeitig Chlorbarium oder salpetersauren Baryt und etwas Ammoniaksalz, während sich in dem Waschwasser auch ${}_c$phosphorsaures Ammoniak findet (Ludwig; Wackenroder).

3) Basisches und neutrales Salz: $3BaO\,.\,{}_cPO_5 + \left.\begin{matrix}2BaO\\HO\end{matrix}\right\}\,.\,{}_cPO_5$. Wird eine Lösung von neutralem phosphorsauren Baryt in Salzsäure genau mit der zur Fällung nöthigen Menge Ammoniak versetzt, so entsteht ein Niederschlag, der nach dem Auswaschen auf 5 Aeq. Baryt 2 Aeq. Phosphorsäure und basisches Wasser enthält (Berzelius).

4) Doppelsalz von phosphorsaurem Baryt mit Chlorba-

rium: $\left.\begin{matrix}15\,BaO\\3\,HO\end{matrix}\right\}.\,6\,{}_cPO_5 + BaCl + 3\,HO$ oder $3\,(3\,BaO\,.\,{}_cPO_5) + 3\left(\left.\begin{matrix}2\,BO\\HO\end{matrix}\right\}.{}_cPO_5\right) + BaCl + 3\,HO$. Es schlägt sich beim Fällen der Lösung des phosphorsauren Baryts in Salzsäure mit Ammoniak nieder (Ludwig).

5) Doppelsalz von neutralem phosphorsaurem Baryt mit salpetersaurem Baryt: $2\left(\left.\begin{matrix}2\,BaO\\HO\end{matrix}\right\}.{}_cPO_5\right) + BaO\,.\,NO_5$. Wird in Salpetersäure gelöster neutraler phosphorsaurer Baryt mit Ammoniak ausgefällt, so enthält der Niederschlag dieses Doppelsalz, welches beim Glühen ein Gemenge von dreibasisch- und zweibasisch-phosphorsaurem Baryt hinterlässt, so dass 5 Aeq. Baryt auf 2 Aeq. Phosphorsäure bleiben (Wackenroder).

6) Saures Salz: $\left.\begin{matrix}BaO\\2\,HO\end{matrix}\right\}.{}_cPO_5$. Das saure phosphorsaure Ammoniak fällt für sich die Barytsalze nicht; auf Zusatz von Ammoniak schlägt sich neutrales Salz nieder. Zur Darstellung des sauren Barytsalzes wird eins der vorhergehenden Barytsalze in wässeriger Phosphorsäure gelöst und die Lösung abgedampft; es schiesst hierbei in Krystallen an, während freie Phosphorsäure in der Mutterlauge bleibt. Das Salz ist weiss, luftbeständig, und schmeckt schwach sauer; in verdünnten Säuren löst es sich ohne Veränderung, beim Zusammenbringen mit Wasser wird es zersetzt in sich lösende, freie Säure und sich abscheidendes neutrales Salz.

7) Ein saures Salz: $\left.\begin{matrix}3\,BaO\\3\,HO\end{matrix}\right\}.\,2\,{}_cPO_5 + 3\,HO = \left(\left.\begin{matrix}2\,BaO\\HO\end{matrix}\right\}.{}_cPO_5 + \left.\begin{matrix}BaO\\2\,HO\end{matrix}\right\}.{}_cPO_5\right) + 3\,HO$, fällt nieder, wenn die Lösung des neutralen Salzes in wässeriger Phosphorsäure mit Weingeist gefällt wird.

${}_c$Phosphorsaure Beryllerde. Wird ein Beryllerdesalz mit gewöhnlichem phosphorsauren Natron gefällt, so bildet sich ein schleimiger Niederschlag, der nicht in Wasser, aber in verdünnten Säuren löslich ist; vor dem Löthrohre schmilzt das Salz zu einer klaren Perle.

${}_c$Phosphorsaures Bleioxyd. Bleioxyd bildet mit Phosphorsäure basisches, neutrales und vielleicht auch saures Salz, die sich zum Theil mit anderen Bleisalzen zu Doppelverbindungen vereinigen.

1) Basisches Salz: $3\,PbO\,.\,{}_cPO_5$ bildet sich beim Fällen von essigsaurem Bleioxyd mit phosphorsaurem Natron, wenn dabei das Bleisalz im Ueberschuss bleibt; hierbei wird ein Theil der Essigsäure frei, und die Flüssigkeit reagirt daher nach dem Fällen sauer. Das Salz bildet sich auch, wenn neutrales phosphorsaures Bleioxyd mit überschüssigem Ammoniak digerirt wird, welches ihm einen Theil der Phosphorsäure entzieht. Es entsteht ferner, wenn zweibasisch-phosphorsaures Bleioxyd ($2\,PbO\,.\,{}_bPO_5$) in einer zugeschmolzenen Glasröhre mit Wasser auf 280° C. erhitzt wird (Reynoso).

Durch Fällen wird das Salz als ein weisser, pulveriger, unkrystallinischer Niederschlag erhalten; durch Zersetzung des pyrophosphorsauren Bleioxyds mit Wasser erhält man es in rhombischen Tafeln. Es ist unlöslich in Wasser, löst sich ziemlich leicht in verdünnter Salpetersäure, kaum in Essigsäure, aber leicht auch in Kalilauge. In Wasser vertheilt, wird es durch Schwefelwasserstoffgas wie

durch Schwefelsäure zersetzt. Auf der Kohle vor dem Löthrohr schmilzt es, und zeigt dann nach dem Erkalten glänzende Facetten.

Da das basisch-phosphorsaure Bleioxyd auch in Essigsäure kaum löslich ist, so kann aus den in Wasser oder in Essigsäure löslichen phosphorsauren Salzen die Phosphorsäure mittelst essigsaurem Bleioxyd gefällt werden. Sind die phosphorsauren Salze in Salpetersäure gelöst, so wird ein grosser Ueberschuss von essigsaurem Bleioxyd angewandt, oder essigsaures Alkali zugesetzt; das essigsaure Salz wird in diesem Fall durch die Salpetersäure zerlegt, es bildet sich salpetersaures Salz und freie Essigsäure, welche die Abscheidung des phosphorsauren Bleioxyds nicht hindert. Aus der Lösung von phosphorsaurem Eisenoxyd in Essigsäure fällt bei Zusatz des Bleisalzes das Eisensalz gemengt mit phosphorsaurem Bleioxyd nieder.

Beim Fällen von salpetersaurem Bleioxyd oder Chlorblei mit phosphorsaurem Natron entstehen oft Doppelverbindungen von phosphorsaurem Bleioxyd mit salpetersaurem Bleioxyd oder Chlorblei.

2) Doppelsalz von phosphorsaurem Bleioxyd mit Bleichlorid: a) $3(PbO\,.\,{}_cPO_5) + PbCl + HO$. Wird eine siedende Lösung von Chlorblei zu einer kochend heissen Lösung von neutralem phosphorsauren Natron gesetzt, so dass dieses im Ueberschuss bleibt, und wird dann das Gemenge einige Zeit gekocht, so entsteht eine Verbindung von der angegebenen Zusammensetzung, welche in Wasser unlöslich ist, sich aber in verdünnter Salpetersäure löst; das Salz schmilzt vor dem Löthrohr zu einer Perle, welche beim Erkalten krystallisirt, indem sie hierbei einen Augenblick ins Glühen geräth.

Das natürlich vorkommende Grünbleierz hat eine analoge Zusammensetzung wie diese Doppelverbindung, nur ist das phosphorsaure Salz zum Theil durch arsensaures vertreten.

b) $2(3PbO\,.\,{}_cPO_5) + PbCl$. Wird die siedende Lösung des phosphorsauren Natrons in die siedende Lösung von Chlorblei gegossen, so dass dieses in Ueberschuss bleibt, so bildet sich ein Niederschlag von gleichem Ansehen wie der vorige, dessen Zusammensetzung aber, wie angegeben, verschieden ist. Das Salz muss einige Mal mit Wasser ausgekocht und dann mit siedendem Wasser ausgewaschen werden. Es verhält sich gegen Lösungsmittel wie das vorige; für sich erhitzt, wird es gelb, beim Erkalten aber wieder weiss; stark erhitzt verliert es den dritten Theil seines Bleichlorids und geht in die vorige Verbindung über (Heintz).

3) Doppelsalz von basisch-phosphorsaurem mit salpetersaurem Bleioxyd: $3PbO\,.\,{}_cPO_5 + PbO\,.\,NO_5$. Wird eine heisse Lösung von phosphorsaurem Natron zu einer siedenden überschüssigen Lösung von salpetersaurem Bleioxyd gesetzt, und der krystallinische Niederschlag nach dem Abwaschen aus heisser Salpetersäure umkrystallisirt, so scheidet sich dieses Doppelsalz in sechsseitigen Tafeln ab. Durch kochendes Wasser wird die Verbindung zersetzt, indem sich das salpetersaure Bleioxyd löst; beim Glühen der Krystalle wird die Salpetersäure ausgetrieben ohne Aenderung der Form, der Rückstand enthält $4PbO\,.\,{}_cPO_5$ (Gerhardt).

4) Neutrales Salz: $\left.\begin{matrix}2PbO\\HO\end{matrix}\right\}\,.\,{}_cPO_5$. Verdünnte Lösungen von salpetersaurem Bleioxyd geben beim Fällen mit phosphorsaurem Alkali

Niederschläge, welche Gemenge sind von basischem und neutralem phosphorsauren Bleioxyd in wechselnden Verhältnissen.

Um das neutrale Bleisalz rein zu erhalten, muss man eine kochende Lösung von salpetersaurem Bleioxyd mit freier wässeriger Phosphorsäure fällen. Der Niederschlag ist glänzend weiss und krystallinisch; er besteht aus mikroskopischen Krystallblättchen; er löst sich nicht in Wasser, aber leicht in Salpetersäure und in Kalilauge; in wässeriger Phosphorsäure ist er unlöslich; durch Digeriren mit Ammoniak wird ihm Phosphorsäure entzogen und es bildet sich das basische Salz. Das neutrale Salz schmilzt vor dem Löthrohr; die klare Perle zeigt nach dem Erkalten auch Krystallfacetten, die Erscheinung ist hier nicht so auffallend, wie bei dem basischen Salz.

5) Doppelsalze des neutralen phosphorsauren Bleioxyds mit Chlorblei und salpetersaurem Bleioxyd. Das neutrale phosphorsaure Bleioxyd bildet mit Chlorblei und mit salpetersaurem Bleioxyd leicht Doppelverbindungen, wie das basische Salz.

Wird eine heisse Lösung von neutralem phosphorsaurem Natron zu einer siedenden Lösung von Bleichlorid gesetzt, so dass dieses im Ueberschuss bleibt, so ist der krystallinische Niederschlag die Verbindung: $\left.\begin{matrix}2\,PbO\\ HO\end{matrix}\right\} . {}_cPO_5 + PbCl$ (Gerhardt). Häufig enthält das gefällte Salz Verbindungen von neutralem und von basischem Salz mit Chlorblei.

Wird salpetersaures Bleioxyd mit der hinreichenden Menge von phosphorsaurem Alkali gefällt, so kann dem Niederschlag durch kochendes Wasser alle Salpetersäure entzogen werden; löst man ihn in ziemlich concentrirter Salpetersäure und dampft die Lösung ab, so krystallisirt ein Doppelsalz, aus welchem siedendes Wasser alles salpetersaures Bleioxyd auflöst.

6) Saures Salz. Ein saures Bleisalz soll sich bilden, wenn Blei bei Zutritt von Luft in wässeriger Phosphorsäure gelöst wird; die Lösung giebt beim Abdampfen körnige, nicht näher untersuchte Krystalle.

${}_c$Phosphorsaures Ceroxydul findet sich natürlich im Monazit und Edwarsit; es wird dargestellt durch Fällung von Ceroxydulsalzen mit wässeriger Phosphorsäure oder mittelst eines phosphorsauren Salzes; der Niederschlag giebt nach dem Trocknen ein weisses Pulver, welches sich nicht in Wasser und wässeriger Phosphorsäure, und nur wenig in Salzsäure oder Salpetersäure löst; beim heftigen Glühen backt es etwas zusammen, ohne zu schmelzen.

${}_c$Phosphorsaures Cetyloxyd. Bei der Darstellung von Cetylchlorür aus Cetyloxydhydrat und Phosphorperchlorid soll im Destillationsrückstand neben freier Phosphorsäure auch phosphorsaures Cetyloxyd enthalten seyn, welches aber nicht näher untersucht ist. (Dumas und Peligot, vergl. Cetylchlorür Bd. II, S. 121).

${}_c$Phosphorsaures Chromoxyd. Die Verbindungen zwischen Phosphorsäure und Chromoxyd sind nicht vollständig untersucht.

Beim Fällen einer möglichst neutralen Lösung von Chromchlorid mit phosphorsaurem Natron entsteht ein grüner Niederschlag, der nach dem Trocknen blauschwarz ist, und beim Zerreiben ein grünbraunes Pulver giebt.

Durch Auflösen von Chromoxydhydrat in wässeriger Phosphor-

säure wird eine smaragdgrüne Lösung erhalten, welche beim Abdampfen eine amorphe Masse hinterlässt.

Wird zu einer Lösung von Chromalaun gelöstes phosphorsaures Natron tropfenweise zugesetzt, ohne das Chromoxyd vollständig zu fällen, so bildet sich ein voluminöser Niederschlag, $Cr_2O_3 \cdot {}_cPO_5 + 12HO$, der nach dem Stehen dunkelviolett und krystallinisch ist (Rammelsberg).

Setzt man dem Filtrat dieses Niederschlags weiter phosphorsaures Natron hinzu, bis nahezu alles Chromoxyd gefällt ist, so ist der Niederschlag $Cr_2O_3 \cdot {}_cPO_5 + 10HO$, er ist weniger krystallinisch und etwas heller als das vorige Salz.

Wird eine Lösung von Chromalaun zu der Lösung des phosphorsauren Natrons tropfenweise hinzugefügt, so fällt $Cr_2O_3 \cdot {}_cPO_5 + 6HO$ als ein flockiger grünlicher Niederschlag zu Boden (Rammelsberg).

Phosphorsaures Didymoxyd: $3DiO \cdot {}_cPO_5 + 2HO$. Beim Mischen von salpetersaurem Didymoxyd und phosphorsaurem Natron, beide in concentrirten Lösungen, bildet sich erst nach 1 bis 2 Stunden ein pulveriger Niederschlag; nach Verdünnen der Lösung mit Wasser oder beim Kochen derselben entsteht dieser Niederschlag schnell, und der grösste Theil des Didymsalzes wird so abgeschieden.

Das weisse pulverige Salz ist unlöslich in Wasser, es löst sich nur wenig in verdünnter, leichter in concentrirter Säure. Es enthält Wasser, welches erst nahe beim Glühen entweicht (Marignac).

${}_c$Phosphorsaures Eisenoxyd. — Es finden sich verschiedene Verbindungen von Phosphorsäure und Eisenoxyd natürlich; der Raseneisenstein enthält wechselnde Quantitäten von Phosphorsäure; sehr viele Eisenerze enthalten geringe Mengen dieser Säure, daher das meiste Roheisen, besonders das heiss erblasene, auch Phosphor enthält, der dem Eisen selbst bei verhältnissmässig geringem Gehalt ungünstige Eigenschaften ertheilt. In manchen Erdschichten findet sich neben phosphorsaurem Kalk oft auch phosphorsaures Eisenoxyd in bemerkbarer Menge; in einigen ausgedehnten erdigen Ablagerungen in der unteren Kreideschicht von Sussex fand Herapath gegen 25 Proc., in vielen Coprolithen 7 bis 9 Proc. phosphorsaures Eisenoxyd.

Solche Verbindungen werden auch durch Fällen von Eisenoxydsalzen mittelst phosphorsauren Alkalis erhalten; diese Niederschläge zeigen sehr abweichende Zusammensetzung, je nach Beschaffenheit der Lösungen und ihrer relativen Menge.

Phosphorsaures Eisenoxyd bildet sich auch bei der Einwirkung von Ozon, Chlor oder Brom auf eine Phosphorsäure haltende Lösung von Eisenvitriol; oder wenn man in eine Luft enthaltende Flasche ein Stück Phosphor mit reiner Oberfläche so in eine Eisenvitriollösung bringt, dass der Phosphor nur theilweise bedeckt ist.

1) Neutrales Salz: $Fe_2O_3 \cdot {}_cPO_5 + 4HO$. Wenn eine möglichst neutrale Lösung von Eisenoxydsalz oder von Eisenchlorid mit gewöhnlichem phosphorsaurem Natron versetzt wird, so fällt dieses Salz nieder, während die überstehende Flüssigkeit sauer wird. Der Niederschlag löst sich in einem Ueberschuss von Eisenchlorid. Wird eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul mit phosphorsaurem Natron nur so lange vermischt, bis ein bleibender Niederschlag

anfängt sich zu bilden, und das Filtrat dann der Luft ausgesetzt, so scheidet sich allmälig auch phosphorsaures Eisenoxyd ab.

Das Salz ist ein weisses Pulver; es löst sich nicht in Wasser, kaum in Essigsäure, nur wenig in Kohlensäure haltendem Wasser; 1 Thl. desselben löst sich in 12500 Thln. Wasser, welches etwas mehr als sein gleiches Volum Kohlensäure enthält. In verdünnten Mineralsäuren ist es löslich, wird aber aus diesen Lösungen durch Zusatz von reinem oder kohlensaurem Kali oder Natron gefällt, wie auch durch Zusatz von essigsaurem Alkali. Bei Gegenwart von überschüssigem phosphorsaurem Natron löst reines wie kohlensaures Ammoniak das gefällte phosphorsaure Eisenoxyd mit rothbrauner Farbe.

Das phosphorsaure Eisenoxyd ist ein wenig löslich in essigsaurem Eisenoxyd; es ist aber unlöslich in essigsaurem Eisenoxydul. Wird daher eine Lösung des Oxydsalzes in Säure mit Eisenchlorid und essigsaurem Alkali versetzt, so bleibt ein kleiner Theil des phosphorsauren Salzes in Lösung; wird aber das Eisenoxydsalz zuerst mittelst einiger Tropfen von schwefliger Säure reducirt, so fällt auf Zusatz von Eisenchlorid mit essigsaurem Alkali alle Phosphorsäure mit dem Eisenoxyd nieder, besonders schnell wenn die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt wird.

Mit einer Lösung von kohlensaurem Natron übergossen, färbt sich das phosphorsaure Eisenoxyd braun, und löst sich allmälig mit brauner Farbe.

Das phosphorsaure Eisenoxyd giebt seine Säure nur schwierig an Alkalien ab; wird die saure Lösung des Salzes mit Ammoniak gefällt, so scheidet sich ein braunes basisches Salz ab, welches die Zusammensetzung $3\,Fe_2O_3 \,.\, 2\,PO_5 + 16\,HO$ hat. Durch Kochen mit Kalilauge wird dem Salz noch mehr Säure entzogen, und der Rückstand enthält dann auf 15 Aeq. Eisenoxyd 1 Aeq. Phosphorsäure (Rammelsberg); es ist dann wohl nur ein Gemenge von basischem Salz mit Eisenoxydhydrat. Erst durch Schmelzen mit reinem oder kohlensaurem Alkali wird dem Eisenoxyd alle Phosphorsäure entzogen.

Eine saure Lösung des Salzes wird durch Zusatz von Ammoniak und Schwefelammonium vollständig zersetzt, alles Eisen scheidet sich als Sulfid ab und die Säure bleibt vollständig in Lösung.

Das weisse neutrale Salz verliert sein Wasser erst beim Glühen und wird braun; vor dem Löthrohr schmilzt es auf der Kohle zu einer aschgrauen Kugel; unter Fluss wird es hier bei höherer Temperatur reducirt.

2) Ein basisches phosphorsaures Eisenoxyd, $2\,Fe_2O_3 \,.\, {}_cPO_5 + 12\,HO$ soll in einem Eisenerz von Isle de France, dasselbe Salz mit 24 Aeq. Wasser in einem Eisenerz von Berneau in Frankreich als eine brauue, harzähnliche, amorphe Masse vorkommen; ein anderes basisches Eisenoxydsalz, $2\,(2\,Fe_2O_3 \,.\, {}_cPO_5) + 5\,HO$, findet sich im Grüneisenstein.

3) Saures Salz: $\left.\begin{matrix}2\,Fe_2O_3\\3\,HO\end{matrix}\right\}.\,3\,{}_cPO_5 + 6\,HO$. Eine Verbindung, welche auf 2 Aeq. Fe_2O_3 3 Aeq. Phosphorsäure enthält, soll sich, nach L. Gmelin's Handbuch, beim Fällen von Eisenchlorid mit neutralem phosphorsaurem Natron bilden.

Wird neutrales phosphorsaures Eisenoxyd in wässeriger Phosphorsäure bis zur Sättigung gelöst, so sollen sich beim längeren Stehen in einer verschlossenen Flasche harte, durchsichtige, würfelförmige Kry-

stalle absetzen; eine röthliche Färbung derselben rührt wahrscheinlich von Mangan her. Die Krystalle haben die angegebene Zusammensetzung oder sind vielleicht ein doppelt-saures Salz: $\left.\begin{matrix}Fe_2O_3\\3\,HO\end{matrix}\right\}.2\,{}_cPO_5 +$ $4\,HO$. Das Salz ist geschmacklos, unlöslich in Wasser; löst sich aber in Säuren wie in Ammoniak mit braungelber Farbe (Winckler).

${}_c$Phosphorsaures Eisenoxyd-Ammoniak. Phosphorsaures Eisenoxyd löst sich bei Gegenwart von phosphorsaurem Natron in reinem Ammoniak; beim Abdampfen der rothbraunen Lösung entweicht das Ammoniak.

${}_c$Phosphorsaures Eisenoxydul. Phosphorsaures Eisenoxydul findet sich zuweilen in Lagern oder in Nestern und sieht frisch aufgedeckt weiss aus, färbt sich aber in Berührung mit der Luft schnell bläulich. Es bildet sich auch bei Einwirkung von Phosphorsäure oder mancher phosphorsaurer Salze auf metallisches Eisen, oder beim Fällen von Eisenoxydulsalzen durch phosphorsaure Alkalien.

1) Basisches Salz: $3\,FeO\,.\,{}_cPO_5 + 8\,HO$. Dieses Salz bildet sich als weisse krystallinische Masse, wenn man eine Eisenplatte längere Zeit unter einer Schicht von gelöstem phosphorsaurem Ammoniak der Luft aussetzt, oder wenn man eine Lösung von gewöhnlichem phosphorsaurem Natron mittelst eines sehr schwachen galvanischen Stromes zersetzt und sich dabei des Eisens als Elektrode bedient (Becquerel).

Man stellt das Salz dar, indem man metallisches Eisen in nicht zu verdünnter wässeriger Phosphorsäure löst, wobei es sich als weisse Masse abscheidet. Oder eine durch Kochen von Luft befreite Lösung von Eisenvitriol wird mit einer luftfreien Lösung von neutralem phosphorsaurem Natron gefällt, der weisse Niederschlag bei Abschluss der Luft abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet.

Wird die Lösung des Eisenvitriols in die des phosphorsauren Natrons langsam hineingegossen, so soll der Niederschlag neben dem basichen Salz, $3\,FeO\,.\,{}_cPO_5$, auch neutrales Salz, $\left.\begin{matrix}2\,FeO\\HO\end{matrix}\right\}.\,{}_cPO_5$ enthalten.

Das Salz ist weiss, es löst sich nicht in reinem, nur wenig in Kohlensäure haltendem Wasser, und zwar in 1000 Thln. Wasser, wenn dieses etwas mehr als 1 Volum Kohlensäure enthält (Pierce); es ist leicht löslich in verdünnten Mineralsäuren; es löst sich in 560 Thln. Wasser, welchem $^1/_{560}$ käuflicher Essigsäure zugesetzt ist, und auch in Ammoniak, welche letztere Lösung gelblich ist, und sich an der Luft durch Oxydation bald trübt; es löst sich in 1666 Thln. Wasser, welches 150 Thle. einer concentrirten Lösung von essigsaurem Ammoniak enthält. Beim Fällen löst sich der Niederschlag auch in einem Ueberschuss des Eisenoxydulsalzes. Es schmilzt vor dem Löthrohr und gesteht beim Erkalten krystallinisch; auf Kohle unter Soda geschmolzen, wird es zu Phosphoreisen reducirt.

Phosphorsaures Eisenoxydul-oxyd. Das phosphorsaure Eisenoxydul nimmt an der Luft rasch Sauerstoff auf und färbt sich durch theilweise Oxydation blau oder bläulich-grün, indem sich ${}_c$phosphorsaures Eisenoxydul-oxyd bildet.

Das Eisenblau mit dem Vivianit ist eine solche Verbindung: $6\,(3\,FeO\,.\,{}_cPO_5 + 8\,HO) + (3\,Fe_2O_3\,.\,2\,{}_cPO_5 + 8\,HO)$. Dieses Doppelsalz enthält auf 24 Aeq. Eisen 8 Aeq. ${}_c$Phosphorsäure, dasselbe Ver-

hältniss, in welchem diese beiden Körper im basischen Eisenoxydulsalz enthalten sind; von 8 Aeq. ${}_c$phosphorsaurem Eisenoxydul, $(3 FeO . {}_cPO_5)$, haben sich 2 Aeq. des Salzes durch Aufnahme von 3 Aeq. Sauerstoff in basisches Oxydsalz verwandelt:

$$2 (3 FeO . {}_cPO_5) + 3 O = (3 Fe_2O_3 . 2 {}_cPO_5).$$

Krystalle von Vivianit fanden sich in einem Röhrenknochen aus dem Skelett eines verunglückten Bergmanns (Haidinger); und an Nägeln, welche sich in einem Straussenmagen fanden, zeigten sich bei Einwirkung der Luft blaue Flecke von phosphorsaurem Eisenoxydul-oxyd (Schlossberger).

Wird gefälltes phosphorsaures Eisenoxydul mit lufthaltendem Wasser ausgewaschen und an der Luft getrocknet, so verwandelt es sich in blaugraues oder lavendelblaues phosphorsaures Eisenoxydul-oxyd, dessen Zusammensetzung $2 (3 FeO . {}_cPO_5 + 8 HO) + (3 Fe_2O_3 . 2 {}_cPO_5 + 8 HO)$ nach Rammelsberg ist; von 4 Aeq. des neutralen Oxydulsalzes haben sich 2 Aeq. durch Aufnahme von 3 Aeq. Sauerstoff in basisches Oxydulsalz verwandelt.

${}_c$Phosphorsaures Eisenoxydul-Ammoniak: $\left.\begin{matrix}2 FeO\\ NH_4O\end{matrix}\right\} . {}_cPO_5 + 2 HO$. Dieses Salz hat die analoge Zusammensetzung, wie die entsprechende bei 100° C. getrocknete Magnesia-Ammoniakverbindung. Zu seiner Darstellung werden 14 Thle. Eisen in Salzsäure gelöst, die Lösung mit ein wenig schwefligsaurem Natron oder Ammoniak erhitzt und dann mit einer ausgekochten Lösung von 100 Theilen gewöhnlichem phosphorsaurem Natron versetzt, wodurch phosphorsaures Eisenoxydul gefällt wird. Die Flüssigkeit wird nun mit überschüssigem Ammoniak versetzt, das Gefäss dann ganz mit Flüssigkeit gefüllt und luftdicht verschlossen. Man lässt das Gemenge einige Zeit stehen, wobei der anfangs flockige amorphe Niederschlag sich bald in grünliche glänzende Blättchen umwandelt, die um so heller und grösser sind, je besser bei der Darstellung des Salzes der Sauerstoff der Luft abgehalten wird. Wenn die Umwandlung des amorphen Niederschlags nicht bald stattfindet, so wird die Flüssigkeit nach Zusatz von etwas Salmiak nochmals erhitzt.

Die glänzenden Blättchen setzen sich in der Flüssigkeit leicht zu Boden, sie werden auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen und getrocknet, wobei sie sich nicht leicht weiter oxydiren.

Die grünweissen zarten Blättchen des Salzes sind luftbeständig; auf der Hand zerrieben, machen sie diese wie silberglänzend; sie lösen sich selbst in kochendem Wasser nicht; feucht löst das Salz sich leicht in verdünnten Säuren, getrocknet selbst in concentrirten Säuren nur schwierig; beim Erhitzen entweicht mit dem Wasser auch Ammoniak.

${}_c$Phosphorsaures Eisenoxydul-Stickoxyd: $2\left(\left.\begin{matrix}2 FeO\\ HO\end{matrix}\right\} . {}_cPO_5\right) + NO_2$. Eine mit Stickoxydgas gesättigte Lösung eines Eisenoxydulsalzes giebt auf Zusatz von gewöhnlichem ${}_c$phosphorsaurem Natron einen braunen Niederschlag von der angegebenen Zusammensetzung. An der Luft wird die Verbindung unter Absorption von Sauerstoff weiss, indem sich phosphorsaures und salpetersaures Eisenoxyd bilden.

${}_c$Phosphorsaures Glyceryloxyd, saures, siehe Glycerinphosphorsäure Bd. III. S. 636.

Phosphorsaures Kadmiumoxyd. Eine neutrale Lösung von

Kadmiumoxydsalz wird durch neutrales phosphorsaures Natron weiss gefällt; der Niederschlag ist nach dem Trocknen ein weisses, in Wasser unlösliches Pulver; bis fast zum Glühen erhitzt, schmilzt dasselbe zu einem durchsichtigen Glase. In dem geglühten Salz ist auf 69,3 Kadmiumoxyd 30,7 wasserfreier Phosphorsäure enthalten, was nahezu 3 Aeq. Metalloxyd auf 1 Aeq. Säure entspricht. Nach Kühne bildet sich oft eine Doppelverbindung von basischem und neutralem Salz = $3\,CdO\,.\,{}_c\mathrm{P}O_5 + \left.\begin{matrix}2\,CdO\\ \mathrm{H}O\end{matrix}\right\}.\,{}_c\mathrm{P}O_5 + 2\,\mathrm{H}O$.

${}_c$Phosphorsaures Kali. Kali verbindet sich in drei verschiedenen Verhältnissen zu 3, 2 oder 1 Aeq. mit der Säure, diese Verbindungen lassen sich alle leicht direct darstellen.

1) Basisches Salz: $3\,KO\,.\,{}_c\mathrm{P}O_5$. Beim Glühen von Phosphorsäure mit überschüssigem kohlensaurem Kali entweichen 3 Aeq. Kohlensäure, indem sich basisch-phosphorsaures Kali bildet. Dasselbe Salz entsteht beim Glühen von neutralem oder saurem phosphorsaurem Kali mit der nöthigen Menge von reinem oder kohlensaurem Kali. Durch Auflösen und Abdampfen wird es krystallisirt erhalten; es bildet Nadeln, welche in Wasser sehr leicht löslich, jedoch nicht zerfliesslich sind. Das trockene Salz ist luftbeständig, in Lösung nimmt es leicht Kohlensäure aus der Luft auf (Graham). Bei hoher Temperatur schmilzt es zu einer emailartigen Masse.

2) Neutrales Salz: $\left.\begin{matrix}2\,KO\\ \mathrm{H}O\end{matrix}\right\}.\,{}_c\mathrm{P}O_5$. Man stellt dieses Salz dar durch Sättigen von wässeriger Phosphorsäure mit reinem oder kohlensaurem Kali bis zur schwach alkalischen Reaction und Abdampfen der Lösung.

Es krystallisirt, nach Berzelius, in unregelmässigen Formen, nach Graham ist es unkrystallisirbar. Es ist leicht löslich in Wasser, aber unlöslich in Alkohol; beim Glühen verwandelt es sich in zweibasisches oder pyrophosphorsaures Kali; beim Auflösen des letzteren in Wasser bildet sich sogleich wieder neutrales dreibasisch-phosphorsaures Kali.

3) Saures Salz: $\left.\begin{matrix}KO\\ 2\,\mathrm{H}O\end{matrix}\right\}.\,{}_c\mathrm{P}O_5$. Wird reines oder kohlensaures Kali oder eines der vorhergehenden Salze soweit mit Phosphorsäure versetzt, dass die Flüssigkeit schwach sauer reagirt, so bilden sich beim Abdampfen der Lösung grosse, regelmässige, viergliedrige Krystalle von saurem Geschmack, sie lösen sich leicht in Wasser, aber nicht in Weingeist. Auf 200° C. erhitzt, verlieren sie nicht das Wasser; beim Glühen schmelzen sie unter Verlust des basischen Wassers zu einem klaren, beim Erkalten undurchsichtig werdenden Glase von metaphosphorsaurem Kali.

${}_c$Phosphorsaures Kali-Baryt. Die durch Glühen von 1 Aeq. pyrophosphorsaurem Baryt ($2\,BaO\,.\,{}_b\mathrm{P}O_5$) mit 1 Aeq. kohlensaurem Kali erhaltene Masse giebt beim Auswaschen mit Wasser eine Lösung, welche Kali und Phosphorsäure enthält, während im Rückstand neben phosphorsaurem Kali-Baryt: $\left.\begin{matrix}2\,BaO\\ KO\end{matrix}\right\}.\,{}_c\mathrm{P}O_5$ viel basisch phosphorsaurer Baryt ($3\,BaO\,.\,{}_c\mathrm{P}O_5$) enthalten ist.

${}_c$Phosphorsaurer Kalk. Die Phosphorsäure kann mit 1, mit 2 oder mit 3 Aeq. Kalk verbunden erhalten werden; phosphorsaurer Kalk findet sich sehr häufig in der Natur, theils krystallisirt als Apatit (siehe

Band I. S. 447), theils als Phosphorit (s. d. Artikel) einen Gang im Thonschiefer zu Logrosan in Spanien ausfüllend, und in derben amorphen Massen als Zersetzungsproduct als Osteolith (s. d. Artikel Band V. S. 775). Derselbe findet sich, nach Deck, in einem Mineral von der Zusammensetzung des Apatits im dichten Basalt von der blauen Koppe in der Nähe des Meissners in Kurhessen.

Die Phosphorsäure, welche in geringen Mengen in manchen plutonischen Gesteinen, wie auch in Kalksteinen und in Thonen nachgewiesen ist, findet sich hier, vielleicht zum Theil an Kalk gebunden, grösstentheils wohl als phosphorsaures Alkali; phosphorsaurer Kalk ist in manchen Mergeln und Kalksteinschichten, besonders der Tertiärformation, in grösserer Menge enthalten; manche Knauern im Crag und Londonclay enthalten 50 bis 60 Proc. phosphorsauren Kalk (Henslow); während in der weichen weissen Kreide, als obersten Schicht der Kreideformation, sich wenig Phosphorsäure findet, kommt in dem tiefer liegenden oberen Grünsand viel mehr vor, und besonders reich ist der untere Grünsand und manche Mergelschichten; oft finden sich hier einzelne Schichten, welche reich an Versteinerungen sind, und diese enthalten besonders viel phosphorsauren Kalk. Paine und Way fanden in den Mergeln 6 bis gegen 10 Proc. Phosphorsäure, in den Versteinerungen betrug der Gehalt dieser Säure 27 bis 33 Proc., grösstentheils an Kalk gebunden.

In manchen ausgedehnten Ablagerungen der unteren Kreideformation der südlichen Grafschaften Englands fand Herapath bis 26,6 Proc. Phosphorsäure, welche grösstentheils an Kalk, zum Theil an Eisenoxyd und Thonerde gebunden ist. Der phosphorsaure Kalk ist ein wohl nie fehlender Bestandtheil der fruchtbaren Dammerde, er findet sich in geringer Menge im Brunnen- und im Seewasser, und macht daher auch einen Bestandtheil der Kesselsteine aus. Aus dem Mineralreich gelangt das Kalkphosphat durch das Pflanzenreich in das Thierreich, und dient hier namentlich zur Bildung des Knochengerüstes der höheren Thierklassen; ein Theil des in der Nahrung genossenen phosphorsauren Kalks findet sich bei den Fleischfressern in den Excrementen wieder, die zuweilen sehr reich dann sind, so bei den Hunden; auch in den fossilen Excrementen, den sogenannten Koprolithen, findet sich der phosphorsaure Kalk.

Der den Culturpflanzen nöthige phosphorsaure Kalk wird ihnen zum Theil im Dünger zugeführt, besonders durch die Excremente von Menschen und Thieren. Um die Phosphorsäure des Harns für landwirthschaftliche Zwecke in eine concentrirte Form zu bringen, ohne die Harnmasse abzudampfen, ist vorgeschlagen, den Harn mit Kalkwasser oder Kalkmilch zu fällen; der Niederschlag von unreinem basisch phosphorsauren Kalk, der sich hier bildet, enthält lufttrocken gegen 2 (1,91) Proc. Stickstoff, er ist sehr voluminös und schleimig, setzt sich langsam ab und lässt sich schwer auswaschen. Nach Beimischen von nicht viel Holzkohle soll er sich besser absetzen und leichter auswaschen lassen. Der Harn kann auch zuerst durch Kohle filtrirt, welche das Ammoniak aufnimmt, und dann mit Kalkmilch gefällt werden (Stenhouse).

Der phosphorsaure Kalk der Thierknochen ist das Material, welches ausschliesslich zur Darstellung des Phosphors, und daher mittelbar wie auch unmittelbar zur Bereitung der Phosphorsäure dient.

Phosphorsaurer Kalk wird beim Fällen von Kalksalzlösungen mit phosphorsauren Alkalien erhalten, hier bildet sich entweder basisches oder neutrales Salz, häufig scheiden sich beide mit einander gemengt ab.

1) Basisches Salz: $3 CaO . {}_cPO_5 + HO$. Der basisch-phosphorsaure Kalk findet sich mit Chlorcalcium oder Fluorcalcium verbunden im Apatit (s. Bd. I, S. 447) und im Osteolith. Der unorganische Bestandtheil der Thierknochen enthält neben wenig kohlensaurem Kalk und phosphorsaurer Magnesia hauptsächlich basisch ${}_c$phosphorsauren Kalk, wenigstens hat der Niederschlag, welcher durch Lösen der Knochenasche in Salpetersäure und Fällen mit überschüssigem Ammoniak erhalten wird, diese Zusammensetzung; im lebenden Zustand enthalten manche Thierknochen vielleicht etwas weniger Kalk. Die weissgebrannten Knochen bestehen ungefähr zu $^4/_5$ aus basisch phosphorsaurem Kalk; auch die Excremente von Fleischfressern und die Koprolithen enthalten basisch phosphorsauren Kalk. Das Salz bildet sich auch beim Fällen von gelösten Kalksalzen mittelst basischer oder neutraler ${}_c$phosphorsaurer Alkalien; der Niederschlag ist unter Umständen ein Gemenge von basischem und neutralem Kalkphosphat. Berzelius nahm früher an, dass auch die Knochen nicht reinen basisch-phosphorsauren Kalk $3 CaO . {}_cPO_5$ enthalten, sondern dass die geglühte Verbindung aus 3 Aeq. Säure auf 8 Aeq. Base bestehe: $8 CaO . 3 PO_5$ d. i. $2 (3 CaO . {}_cPO_5) + (2 CaO . {}_bPO_5)$

Zur Darstellung von basisch phosphorsaurem Kalk wird eine Lösung von Chlorcalcium mit basisch ${}_c$phosphorsaurem Natron gefällt, oder man setzt eine mit überschüssigem Ammoniak versetzte Lösung von gewöhnlichem phosphorsaurem Natron langsam zu einer Lösung von Chlorcalcium, so aber, dass dieses im Ueberschuss bleibt; oder man fällt mit Ammoniak versetztes Chlorcalcium mit einer nicht hinreichenden Menge von ${}_c$phosphorsaurem Natron. Auch kann dem neutralen phosphorsauren Kalk durch Behandeln mit reinem gelöstem Kali oder Natron $^1/_3$ der Säure entzogen werden.

Der basisch-phosphorsaure Kalk wird nach den angegebenen Methoden als ein gelatinöser durchscheinender, der Thonerde ähnlicher Niederschlag erhalten, der nach dem Trocknen zu einem weissen, erdigen Pulver wird.

Krystallisirt wird der phosphorsaure Kalk erhalten, wenn neutraler pyrophosphorsaurer Kalk ($2 CaO . {}_bPO_5$) mit Wasser auf 280° C. erhitzt wird; das Salz zerfällt hierbei in basisch phosphorsauren Kalk ($3 CaO . {}_cPO_5$) und freie Phosphorsäure, und das basische Salz scheidet sich hierbei in rectangulären Tafeln ab. Auch der saure phosphorsaure Kalk $\left(\begin{matrix} CaO \\ 2 HO \end{matrix}\right\} . {}_cPO_5\Big)$ mit Wasser auf 280° C. erhitzt, erleidet eine ähnliche Zerlegung, nur langsamer und unvollständiger, und das aus demselben erhaltene basische Phosphat bildet undeutliche Prismen (Reynoso).

Das gefällte Kalksalz enthält lufttrocken 5 bis 6 Aeq. Wasser, bei längerem Aufbewahren entweichen etwa 2 Aeq.; das bei 100° C. getrocknete Salz enthält noch 1 Aeq. Wasser (Ludwig). Nach Berzelius hat die Verbindung 2 Aeq. Wasser. Bei 200° C. getrocknet, ist sie noch nicht wasserfrei. Beim Glühen verändert das Salz sich

nicht; beim Glühen mit Kieselsäure und Kohle bildet sich kieselsaurer Kalk, während Kohlenoxyd und Phosphor entweichen.

Der basisch phosphorsaure Kalk ist unlöslich in reinem Wasser, in Alkohol oder Aether; er ist in geringer Menge löslich in Wasser, welches Chlornatrium oder Ammoniaksalze enthält; auch bei Gegenwart von Stärkemehl, Leim oder anderen organischen Stoffen soll er sich etwas lösen; namentlich Kohlensäure haltendes Wasser löst ihn in merkbarer Menge; 1 Liter mit Kohlensäure gesättigtes Wasser löst 0,663 Knochenerde; beim Kochen scheidet sich der grössere Theil (0,500 Grm.) ab, es bleibt noch 0,163 Grm. gelöst (Liebig). Ein Liter Wasser, welches etwas mehr als ein gleiches Volum Kohlensäure enthält, löst beim 12stündigen Stehen damit, 0,75 Grm. krystallisirten phosphorsauren Kalk, oder 0,166 phosphorsauren Kalk aus frischen Knochen, und 0,060 Kalksalz aus solchen Knochen, welche 20 Jahr in der Erde gewesen waren. 1 Liter Wasser, welches $^1/_{12}$ seines Gewichts an Chlornatrium enthält, löst 0,333 Grm. Knochenerde (Lassaigne).

Der basisch ${}_c$phosphorsaure Kalk löst sich auch leicht in Salpetersäure oder Salzsäure, etwas weniger leicht in Essigsäure oder organischen Säuren. Wird jede der Säuren so mit Wasser verdünnt, dass auf je 1 Aeq. derselben 1000 Aeq. Wasser kommen, so lösen je 100 Gewichtstheile der verdünnten Säuren folgende Mengen Kalksalz:

Salpetersäure	0,75 bis 0,77	Thle.		Salzsäure	0,80 bis 0,91	Thle.
Essigsäure	1,10 „ 1,12	„		Schwefelsäure	1,15 „ 1,30	„
Weinsäure	1,26 „ 1,33	„		Aepfelsäure	0,90 „ 0,94	„
Milchsäure	0,82 „ 1,15	„				

Hiernach braucht 1 Aeq. des Kalksalzes ($3\,CaO \cdot {}_cPO_5$) von Salpetersäure oder Salzsäure gerade je 2 Aeq., es bildet sich hier also neben 2 Aeq. salpetersaurem Kalk oder Chlorcalcium ($2\,CaO \cdot NO_5$) 1 Aeq. saures Kalksalz $\left(\left.\begin{matrix}CaO\\ 2\,HO\end{matrix}\right\} \cdot {}_cPO_5\right)$, welches in Lösung geht. Von den organischen Säuren sowie von Schwefelsäure brauchen 2 Aeq. des Kalksalzes $2\,(3\,CaO \cdot {}_cPO_5)$, etwa nur 3 Aeq. Säure zur Lösung, hier bildet sich also entweder doppeltsaures Salz: $\left.\begin{matrix}3\,CaO\\ 3\,HO\end{matrix}\right\} \cdot 2\,{}_cPO_5$, oder das gebildete Kalksalz löst selbst eine merkbare Menge des basischen Kalksalzes (A. Crum).

Durch überschüssig zugesetzte Schwefelsäure wird der basisch ${}_c$phosphorsaure Kalk, wenn die Flüssigkeit hinreichend concentrirt ist, vollständig zersetzt und alle Phosphorsäure abgeschieden, welche sich dann in Weingeist lösen lässt, wobei schwefelsaurer Kalk zurückbleibt. Der geglühte phosphorsaure Kalk lässt sich schwieriger durch Schwefeläure zersetzen; dies gelingt aber vollständig, wenn er zuerst in Salpetersäure gelöst wird.

Wird die Lösung von phosphorsaurem Kalk in freier Säure mit überschüssigem Alkali gefällt, so scheidet sich das Salz wieder ab, und war genug Kalk vorhanden, um basisch ${}_c$phosphorsauren Kalk zu bilden, so bleibt keine Phosphorsäure in Lösung. Ist nicht hinreichend Alkali zugesetzt, so enthält der Niederschlag auch neutralen phosphorsauren Kalk beigemengt.

Eine Lösung von kohlensaurem Kali zersetzt das Kalksalz nicht in der Kälte, beim Kochen damit oder beim Schmelzen wird wohl phos-

phorsaures Alkali gebildet, es findet aber keine vollständige Zersetzung statt.

Wird eine Lösung von phosphorsaurem Kalk in Salzsäure nach Zusatz von essigsaurem Kali und Eisenchlorid gekocht, so scheidet sich die Phosphorsäure als phosphorsaures Eisenoxyd mit dem überschüssigen Eisenoxyd ab.

Eine Lösung von phosphorsaurem Kalk in Salpetersäure giebt beim vorsichtigen Zusatz von Ammoniak mit salpetersaurem Silberoxyd einen gelben Niederschlag von basisch $_c$phosphorsaurem Silberoxyd. Wird die salpetersaure Lösung des Kalksalzes mit essigsaurem Kali oder Natron versetzt, um die freie Salpetersäure gegen Essigsäure auszutauschen, so fällt essigsaures Bleioxyd die Phosphorsäure als phosphorsaures Bleioxyd.

Der Kalk lässt sich aus der sauren Lösung des Kalksalzes in Salpetersäure oder Salzsäure vollständig abscheiden, wenn der Ueberschuss der Säure mittelst eines Alkalis so weit wie möglich abgestumpft ist, ohne dass aber eine Fällung eintritt, dann oxalsaures Kali und danach freies Ammoniak zur Neutralisation der freien Säure zugesetzt wird; die Phosphorsäure bleibt hier vollständig in Lösung.

2) Doppelsalz von basisch $_c$phosphorsaurem Kalk mit Chlorcalcium. Eine solche Verbindung ist der Apatit $3(3\,CaO\,.\,{}_cPO_5) + CaCl$; das Chlorcalcium kann hier auch ganz oder theilweise durch Fluorcalcium ersetzt seyn. Der Apatit ist in neuester Zeit bei Hundstown, Essex-County, New-York in einem bedeutenden Lager in Blöcken, welche zum Theil über 200 Pfund schwer sind, gefunden (Blake). Künstlich erhält man eine Verbindung des basischenKalkphosphats mit Chlorcalcium, wenn man das neutrale Kalksalz, $\left.\begin{matrix}2\,CaO\\HO\end{matrix}\right\}.\,{}_cPO_5$, frisch gefällt, mit Chlorcalcium mengt, und dann allmälig bis zum Glühen erhitzt; beim Trocknen geht Salzsäure fort, mehr noch beim Glühen; der Rückstand enthält noch Chlorcalcium, aber nur ein kleiner Theil desselben löst sich beim Auskochen mit Wasser auf. Die Zusammensetzung des Doppelsalzes ist nicht ermittelt.

3) Doppelsalz von basischem und neutralem $_c$phosphorsaurem Kalk. Wenn phosphorsaures Alkali vollständig mit Chlorcalcium ausgefällt wird, so enthält der Niederschlag immer neben basischem, auch neutralen phosphorsauren Kalk in wechselnden Verhältnissen. Dasselbe findet statt, wenn eine saure Lösung von phosphorsaurem Kalk mit nicht überschüssigem Ammoniak versetzt wird; erst bei Ueberschuss von Ammoniak bildet sich der basisch phosphorsaure Kalk $(3\,CaO\,.\,{}_cPO_5)$. Im anderen Fall enthält er meistens 3 Aeq. Säure auf 8 Aeq. Kalk, und ist daher $2(3\,CaO\,.\,{}_cPO_5) + \left.\begin{matrix}2\,CaO\\HO\end{matrix}\right\}.\,{}_cPO_5$. Dieser Niederschlag ist gelatinös und bildet nach dem Trocknen eine harte durchscheinende Masse; nach Berzelius' Ansicht ist diese Verbindung der Hauptbestandtheil der Knochen.

4) Neutrales Salz: $\left.\begin{matrix}2\,CaO\\HO\end{matrix}\right\}.\,{}_cPO_5$. Dieses neutrale Salz bildet sich beim Fällen von Chlorcalcium mit phosphorsaurem Alkali, besonders wenn die Flüssigkeiten schwach sauer sind; der hier entstehende Niederschlag hat oft verschiedenen Wassergehalt, er ist bald krystalli-

nisch, bald amorph, und zeigt sich auch bald leichter, bald weniger leicht in Säuren löslich, er enthält oft basisches Salz beigemengt.

a) $\left\{ \begin{matrix} 2\,CaO \\ HO \end{matrix} \right\} \cdot {}_cPO_5 + 4\,HO$. Ein Salz von dieser Zusammensetzung macht die Hauptmasse des sogenannten Belugensteins aus (s. den Art. Supplement S. 482). Es bildet sich, wenn gelöstes $_c$phosphorsaures Alkali in die Lösung von Chlorcalcium gegossen wird (Raewsky). Um es krystallisirt darzustellen, wird Chlorcalcium mit überschüssigem phosphorsaurem Natron gefällt und der Niederschlag in Essigsäure gelöst; beim Stehen der Auflösung schiesst es dann nach einiger Zeit in kleinen Krystallen an.

Auch wenn das gelöste Chlorcalcium in eine Lösung von phosphorsaurem Natron, die mit viel Essigsäure versetzt ist, gegossen wird, bildet sich diese krystallinische Verbindung.

Eine andere Weise, die Verbindung in Krystallen zu erhalten, besteht darin, das Chlorcalcium mit einer sehr verdünnten Lösung von phosphorsaurem Natron vollständig zu fällen und dann in die Flüssigkeit Kohlensäure zu leiten; dabei löst sich von dem Niederschlag auf, wird die Lösung abfiltrirt, so scheidet sich beim Stehen in einem lose bedeckten Gefäss das Salz in rhombischen Tafeln ab (Percy).

Wird Chlorcalcium mit überschüssigem phosphorsaurem Natron gefällt, und die Hälfte der Flüssigkeit mit so viel Salzsäure oder Salpetersäure versetzt, dass der Niederschlag sich gerade löst, dann aber die andere Hälfte der Flüssigkeit wieder zugesetzt, so wird der Niederschlag nach 48stündigem Stehen in der Flüssigkeit krystallinisch und bildet zarte weisse Blättchen, die unter dem Mikroskop als tafelförmige rhombische Prismen erscheinen (Bödecker). Auch bei der langsamen Zersetzung von Chlorcalcium durch Diffundirung von phosphorsaurem Alkali wird das Salz in rhombischen Tafeln erhalten (Drevermann).

Dieses Salz verliert beim Trocknen im luftleeren Raume nicht an Gewicht, bei 150° C. verliert es seine 4 Aeq. Krystallwasser, nach Bödecker; nach Percy giebt es bei 140° C. nur 2 Aeq. Wasser ab.

b) $\left\{ \begin{matrix} 2\,CaO \\ HO \end{matrix} \right\} \cdot {}_cPO_5 + 3\,HO$. Dieses Salz schiesst in geraden rhombischen Krystallen an, wenn man eine Lösung von phosphorsaurem Ammoniak unter Mitwirkung von Kohlensäure auf Kalkstein einwirken lässt (Becquerel). Man erhält es als krystallinischen Niederschlag, wenn eine Auflösung von phosphorsaurem Natron in viel überschüssiges Chlorcalcium getröpfelt wird (Berzelius); es soll aber auch umgekehrt sich bilden, wenn die Lösung des Chlorcalciums zu der des phosphorsauren Natrons gesetzt wird (Raewsky).

Dieses Salz bildet kleine undurchsichtige Nadeln, welche durch Glühen alles Wasser verlieren. Der neutrale phosphorsaure Kalk löst sich kaum in kaltem Wasser, beim Kochen damit wird er zersetzt in unlösliches basisches und auflösliches saures Salz. Beim Fällen des Chlorcalciums löst ein Ueberschuss desselben eine geringe Menge des Kalkphosphats, welches auf Zusatz von Ammoniak sich wieder abscheidet. Zusatz von Chlornatrium und von Ammoniaksalzen macht es in Wasser etwas löslicher; auch Leim und Stärkemehl wirken ähnlich; Säuren, Salzsäure und Salpetersäure lösen es ziemlich leicht, auch Essigsäure löst es, aber schwieriger wenn es dichter ist, oder wenn es

durch Fällen mit überschüssigem phosphorsauren Natron dargestellt war, und beim Stehen der Lösung scheidet es sich leicht in Krystallen wieder aus; war beim Fällen das Chlorcalcium im Ueberschuss angewandt, so löst sich das Salz leichter in Essigsäure, und die Lösung bleibt vollkommen klar (Baer). Auch wässerige Kohlensäure, wie organische Säuren wirken lösend auf das Salz ein. Die sauren Auflösungen verhalten sich gegen Alkalien ähnlich wie die Lösungen des basischen Kalksalzes. Schwefelsäure zersetzt die Verbindung vollständig.

5) Saures Salz: $\left.\begin{matrix}CaO\\2HO\end{matrix}\right\}\cdot {}_cPO_5 + HO$. Wenn basischer oder neutraler phosphorsaurer Kalk in wässeriger Phosphorsäure, in Salpetersäure oder Salzsäure gelöst wird, so enthält die Lösung dieses saure Salz; beim Abdampfen der Lösung krystallisirt es in kleinen Blättern oder in Schuppen. Aus einer gesättigten Lösung von neutralem ${}_c$phosphorsaurem Kalk in wässeriger Phosphorsäure soll sich dasselbe auf Zusatz von Weingeist abscheiden. Es reagirt stark sauer, wird an der Luft feucht und schmierig, und löst sich leicht in Wasser; die wässerige Lösung wird durch Zusatz von Weingeist gefällt, es scheidet sich hier ein basenreicheres Salz ab, welches neben saurem auch neutrales Salz enthält. Nach Berzelius ist das gefällte Salz $\left(\left.\begin{matrix}2\,CaO\\HO\end{matrix}\right\}\cdot {}_cPO_5\right) + 2\left(\left.\begin{matrix}CaO\\2HO\end{matrix}\right\}\cdot {}_cPO_5\right)$; nach Raewsky ist es $\left\{\begin{matrix}2\,CaO\\HO\end{matrix}\right\}\cdot {}_cPO_5 + \left\{\begin{matrix}CaO\\2\,HO\end{matrix}\right\}\cdot {}_cPO_5 + HO$.

Beim Glühen für sich schmilzt das saure Salz, alles Wasser entweicht und es bleibt in Wasser unlöslicher metaphosphorsaurer Kalk zurück. Beim Glühen mit Kohle giebt es Kohlenoxyd und Phosphor, während basisch-phosphorsaurer Kalk im Rückstand bleibt (s. die Darstellung des Phosphors).

Ein unreines Gemenge von saurem phosphorsaurem Kalk mit Gyps, zum Theil mit organischen Substanzen gemengt, wird unter dem Namen von aufgeschlossenem Knochenmehl häufig als Düngemittel angewandt; es wird durch Mengen der zermahlenen rohen oder gebrannten Knochen mit 5 bis 10 Proc. Schwefelsäure dargestellt.

${}_c$Phosphorsaurer Kalk-Kali. Dieses Doppelsalz, $\left.\begin{matrix}2\,CaO\\KO\end{matrix}\right\}\cdot {}_cPO_5$, bildet sich beim Glühen gleicher Aequivalente von kohlensaurem Kali mit zweibasisch phosphorsaurem Kalk (H. Rose).

${}_c$Phosphorsaures Kobaltoxydul: $3\,CoO \,.\, {}_cPO_5 + 8\,HO$. Das Salz wird durch Fällen von Kobaltoxydulsalzen mit gewöhnlichem phosphorsaurem Natron als röthlich blauer, flockiger Niederschlag erhalten; durch Zersetzung von pyrophosphorsaurem Kobaltoxydul mit Wasser bei 280° C. dargestellt, bildet es kleine rosenfarbene Krystalle, die beim Erwärmen unter Wasserverlust röthlich blau werden. Dasselbe Salz bildet sich beim Fällen von gelöstem saurem phosphorsaurem Kobaltoxydul mit absolutem Alkohol.

Der durch phosphorsaures Alkali in schwefelsaurem Kobaltoxydul entstandene Niederschlag löst sich in einem Ueberschuss des Metallsalzes, die rothe Lösung giebt beim Kochen einen rothen Niederschlag, der beim Erkalten sich wieder auflöst.

Das Salz löst sich nicht in Wasser, es ist kaum bei Gegenwart von Ammoniaksalzen etwas löslich, es löst sich aber in Säuren und in

freiem Ammoniak, die saure Lösung hat eine dunkelrothe Farbe; die Lösung in Ammoniak ist gelblich und färbt sich an der Luft durch Oxydation bräunlich.

Beim Glühen in Wasserstoff wird das Salz zu Phosphorkobalt, Co_3P, reducirt. Ein Gemenge von Thonerde mit phosphorsaurem Kobaltoxydul giebt beim Glühen eine schöne blaue Farbe, die oft als Leydner (Leithner's) oder Thénard's Blau oder als Kobaltultramarin bezeichnet wird; zur Darstellung derselben sollen 16 Thle. frisch gefällter Thonerde, während sie noch gallertartig ist, mit 2 Thln. phosphorsaurem (oder 1 Thl. arsensaurem) Kobaltoxydul gemengt, das Gemenge stark getrocknet, und dann nach und nach bis zum Glühen erhitzt werden. (Mitscherlich's Lehrb. Bd. II, S. 140; vergl. auch den Art. Leithner Blau).

$_c$Phosphorsaures Kupferoxyd. Phosphorsäure findet sich in verschiedenen Mineralien mit Kupferoxyd verbunden, der Ehlit, der Phosphorochalcit, der Libethenit sind basische Salze oder Verbindungen von neutralem Salz mit Kupferoxydhydrat; der Trombolith ist ein saures Salz, zweifachsaures phosphorsaures Kupferoxyd. Künstlich erhält man das Kupferphosphat durch Fällung eines Kupfersalzes mit phosphorsaurem Alkali; hierbei bildet sich bald basisches, bald neutrales phosphorsaures Kupfersalz, oft sind beide Salze in wechselnden Verhältnissen gemengt; der in schwefelsaurem Kupferoxyd anfangs entstehende Niederschlag löst sich in einem grossen Ueberschuss des Kupfersalzes, beim Erhitzen der Flüssigkeit entsteht ein starker Niederschlag, der beim Erkalten der Flüssigkeit wieder vollständig verschwindet.

1) Basisches Salz: $3CuO \cdot {}_cPO_5 + 3HO$. Dieses Salz wird erhalten durch Fällen von schwefelsaurem Kupferoxyd mit wenig phosphorsaurem Natron, so dass das lösliche Kupfersalz in Ueberschuss bleibt; oder indem zweibasisch phosphorsaures Kupferoxyd mit Wasser auf 280° C. erhitzt wird. Durch Fällung dargestellt, bildet das Salz einen blaugrünen amorphen Niederschlag; aus dem $_b$phosphorsauren Kupferoxyd wird es in gelblich dunkelgrünen Krystallen erhalten. Es ist unlöslich in Wasser, und auch bei Gegenwart von Ammoniaksalzen wenig löslich, löst sich leicht in Säuren, auch in Essigsäure; in der Wärme verliert es Wasser, dessen Menge nicht bestimmt ist; beim Glühen mit Kohle wird es zu Phosphorkupfer Cu_3P reducirt.

2) Neutrales Salz: $\left.\begin{matrix}2CuO\\HO\end{matrix}\right\} \cdot {}_cPO_5$. Wird gelöstes schwefelsaures Kupferoxyd mit hinreichend phosphorsaurem Natron vollständig ausgefällt, so ist der blaugrüne flockige Niederschlag neutrales phosphorsaures Salz; dieses zeigt gegen Lösungsmittel das gleiche Verhalten wie die vorhergehende Verbindung, giebt aber bei der Reduction mit Kohle oder Wasserstoff Halb-Phosphorkupfer, Cu_2P.

Eine Lösung von phosphorsaurem Kupferoxyd in wässeriger Phosphorsäure giebt beim Abdampfen eine grüne gummiartige Masse, welche als saures Salz angesehen wird.

$_c$Phosphorsaures Lanthanoxyd. Die Lanthansalze werden durch die phosphorsauren Alkalien gefällt, der Niederschlag ist weiss, unlöslich in Wasser, er löst sich leicht in Salpetersäure oder Salzsäure, aber nur wenig in Phosphorsäure.

$_c$Phosphorsaures Lithion. Dieses Alkali verbindet sich in ver-

schiedenen Verhältnissen mit Phosphorsäure, die Verbindungen sind besonders von Rammelsberg dargestellt und untersucht; sie sind viel weniger löslich als die übrigen phosphorsauren Alkalien.

1) Basisches Salz: $3LiO . {}_cPO_5 + HO$. Man kann dieses Salz auf verschiedene Weise darstellen; durch Fällen von neutralem essigsaurem Lithion mit neutralem phosphorsaurem Ammoniak, oder von saurem essigsaurem Lithion mit phosphorsaurem und freiem Ammoniak; es wird auch durch Erhitzen von kohlensaurem Lithion mit nicht zu viel wässeriger Phosphorsäure erhalten. Es bildet ein weisses krystallinisches Pulver; es braucht 833 Thle. Wasser von 12°C. zur Lösung; beim Erhitzen verliert es sein Krystallwasser, beim Glühen schmilzt es nicht.

2) Doppelsalz von basischem und neutralem Salz: $3LiO . {}_cPO_5 + \left\{\begin{matrix} 2LiO \\ HO \end{matrix}\right\} . {}_cPO_5 + 2HO$. Diese Verbindung wird beim Fällen von Chlorlithium mit phosphorsaurem Ammoniak erhalten, und zwar als ein krystallinisches Pulver, welches sich in 200 Thln. Wasser löst; sie verliert bei 100° C. erst 1 Aeq., bei höherer Temperatur das zweite Aequivalent Krystallwasser.

3) Saures Salz: $\left.\begin{matrix} LiO \\ 2HO \end{matrix}\right\} . {}_cPO_5$. Um dieses saure Salz darzustellen, wird eine Lösung von einem der vorhergehenden Lithionsalze mit freier Phosphorsäure versetzt und eingedampft; oder man erhitzt essigsaures Lithion mit überschüssiger Phosphorsäure; das saure Salz scheidet sich hierbei in ziemlich grossen Krystallen ab; diese zerfliessen an der Luft und lösen sich leicht in Wasser; die Lösung ist sauer, sie wird durch Silbersalze sogleich gefällt; durch Chlorbarium erst nach Zusatz von Ammoniak. Bei 100° C. verliert das Salz noch kein Wasser, bei 200° C. geht die Hälfte des basischen Wassers fort, und nach dem Glühen bleibt ${}_a$phosphorsaures Lithion zurück.

${}_c$Phosphorsaures Lithion-Ammoniak: $\left.\begin{matrix} 2LiO \\ NH_4O \end{matrix}\right\} . {}_cPO_5$. Wird die wässerige Lösung eines Lithionsalzes mit neutralem phosphorsaurem Ammoniak versetzt und langsam abgedampft, so scheidet sich das Doppelsalz entweder sogleich ab, oder, wenn durch zu rasches Erhitzen Ammoniak verloren war, nach Zusatz von freiem Ammoniak. Das Salz ist körnig krystallinisch, ähnlich dem phosphorsauren Magnesia-Ammoniak, es ist wenig löslich in Wasser; beim stärkeren Erhitzen schmilzt es unter Verlust von Wasser und Ammoniak; vor dem Löthrohr wird es durch salpetersaures Kobaltoxydul blau, nicht roth, gefärbt.

${}_c$Phosphorsaures Lithion-Kalk: $\left.\begin{matrix} 2CaO \\ LiO \end{matrix}\right\} . {}_cPO_5$. Dieses in Wasser unlösliche Doppelsalz bildet sich wie die analogen Verbindungen beim Glühen von 1 Aeq. pyrophosphorsaurem Kalk mit 1 Aeq. kohlensaurem Lithion (H. Rose).

${}_c$Phosphorsaure Magnesia. Magnesia lässt sich in verschiedenen Verhältnissen mit Phosphorsäure verbinden; diese Verbindungen finden sich öfterer im Pflanzenreich, in grösserer Menge namentlich in den Samen der Cerealien, in geringerer Menge in den Knochen; manche Blasensteine und Darmsteine, dann die Bezoare (s. d. A.) bestehen häufig wesentlich aus Magnesiaphosphat.

1) Basisches Salz: $3MgO . {}_cPO_5 + 7HO$ (Schaffner). Die-

ses Salz ist ein Bestandtheil des Wagnerit ($3\,MgO\,.\,{}_cPO_5 + MgF$), eines seltenen Minerals. Es wird durch Fällen von schwefelsaurer Magnesia mit phosphorsaurem Natron dargestellt, der Niederschlag ist in einem Ueberschuss von schwefelsaurer Magnesia löslich; beim Kochen trübt sich diese Lösung, wird beim Erkalten aber wieder klar; erst nach anhaltendem Kochen bleibt auch nach dem Erkalten eine geringe Trübung; Ammoniak fällt aus der Lösung ein Gemenge von phosphorsaurer Magnesia-Ammoniak und Magnesiahydrat.

Die basisch phosphorsaure Magnesia bildet sich auch, wenn das neutrale Salz: $\left.\begin{matrix}2\,MgO\\HO\end{matrix}\right\}.\,{}_cPO_5$ durch Kochen mit Wasser zersetzt wird.

Es ist ein weisses amorphes Pulver, unlöslich in Wasser, löst sich leicht in den Mineralsäuren, aber nur schwierig in Essigsäure. Das Salz bei 100° C. getrocknet, enthält 5 Aeq. Wasser, die erst beim Glühen entweichen (Graham); auch das geglühte Salz ist leicht in Säuren löslich.

2) Neutrales Salz: $\left.\begin{matrix}2\,MgO\\HO\end{matrix}\right\}.\,{}_cPO_5 + 14\,HO$. Dieses Salz wird durch Fällen von schwefelsaurer Magnesia mit überschüssigem phosphorsaurem Natron erhalten; bei Anwendung von concentrirten Lösungen ist der Niederschlag eine amorphe Masse, welche nach und nach krystallinisch wird; beim Zusammenbringen verdünnter Lösungen bildet es sich erst nach einiger Zeit und scheidet sich dann krystallinisch ab. Werden die Lösungen von 2 Thln. schwefelsaurer Magnesia in 32 Thln. Wasser, und 3 Thln. phosphorsaurem Natron in 32 Thln. Wasser gemengt, so scheidet sich jenes Salz in 24 Stunden in büschelförmig vereinigten Prismen oder Nadeln ab.

Wird in die frisch gefällte, in Wasser vertheilte phosphorsaure Magnesia Kohlensäure geleitet, so löst sich ein Theil des Salzes auf, lässt man die filtrirte Flüssigkeit zum freiwilligen Verdunsten stehen, so bilden sich schöne Krystalle, deren Zusammensetzung noch nicht ermittelt ist (Percy).

Das krystallisirte Salz bildet kleine sechsseitige Nadeln, schmeckt schwach kühlend süsslich, und löst sich wenig in Wasser; 1 Thl. Salz löst sich bei längerem Stehen in 322 Thln. Wasser; die klare Lösung wird beim Erhitzen trübe durch Abscheidung von basischem Salz, welches sich beim Erkalten theilweise wieder löst; bei längere Zeit fortgesetztem Kochen scheidet sich mehr basisches Salz ab, und die überstehende Flüssigkeit reagirt dann sauer. Das Salz löst sich ferner leicht in verdünnten Säuren. Die Krystalle verwittern an warmer Luft, sie verlieren bei 100° C. 8 Aeq. Wasser, bei 170° C. gehen die übrigen 6 Aeq. Krystallwasser fort, und beim Glühen entweicht das basische Wasser.

3) Saures Salz. Beim Verdampfen einer Lösung von phosphorsaurer Magnesia in wässeriger Phosphorsäure bleibt ein saurer Syrup zurück; eben so beim Kochen von phosphorsaurer Magnesia in Wasser und Verdampfen des Filtrats. Dieser Syrup ist vielleicht ein saures Salz, er wird durch Zusatz von Alkohol zerlegt in basisches Salz und freie Säure.

Wird eine concentrirte Lösung von Magnesia in wässeriger Phosphorsäure mit Alkohol versetzt, so scheidet sich eine ölige Flüssigkeit ab, welche auf 4 Aeq. Magnesia 3 Aeq. Phosphorsäure ent-

hält, eine Verbindung von neutralem Salz: $\left.\begin{matrix}2\,MgO\\ HO\end{matrix}\right\} \cdot {}_cPO_5$ mit 2 Aeq. des sauren Salzes $2\left(\left.\begin{matrix}MgO\\ 2\,HO\end{matrix}\right\} \cdot {}_cPO_5\right)$ + Wasser (Kühn).

${}_c$Phosphorsaure Magnesia - Ammoniak.

1) Basisches Salz: $\left.\begin{matrix}2\,MgO\\ NH_4O\end{matrix}\right\} \cdot {}_cPO_5 + 12\,HO$. Dieses Salz findet sich bei Körner fressenden Thieren in Concretionen und Ablagerungen; z. B. in Harnsteinen, die zuweilen von bedeutender Grösse sind; mitunter finden sich solche Concremente auch bei Menschen. Es bildet sich namentlich beim Faulen des Harns, und scheidet sich zuweilen selbst aus sauer reagirendem Harn freiwillig, in Form von dreiseitigen Prismen ab; beim Versetzen des faulenden Urins mit Ammoniak fällt es in mikroskopischen Krystallen nieder, die strahlige Sternchen bilden. Grössere sechsseitige, mit zwei Flächen zugeschärfte Prismen hatten sich im Laufe von Jahrhunderten beim Vermodern in einer Düngergrube bei Gegenwart von Urin gebildet, (der beim Ausgraben des Fundaments zur Nicolaikirche in Hamburg von Ulex gefundene Struvit).

Bei der Wichtigkeit dieses Salzes für die Landwirthschaft hat man vorgeschlagen, es im Grossen, wenn auch unrein, darzustellen durch Versetzen von faulem Harn mit Chlormagnesium oder schwefelsaurer Magnesia, Salze, die in der Mutterlauge von Salzsoolen oft in hinreichender Menge zu haben sind (Boussingault). Ein solcher concentrirter Dünger, zu 150 bis 300 Kilogrm. per Hectare angewendet, wirkte entschieden günstig, besonders beim Weizen, und noch mehr beim Buchweizen (Pierre).

Das reine Salz wird dargestellt durch Fällen von Magnesiasalz in verdünnter Lösung durch phosphorsaures Natron, dem freies Ammoniak zugesetzt ist; oder das Magnesiasalz wird zuerst mit einem Ammoniaksalz gemengt und dann mit basisch phosphorsaurem Alkali gefällt. Bei Anwendung verdünnter Lösungen scheidet es sich langsam ab, und setzt sich dann besonders an den Glaswänden fest, und zwar vorzugsweise an den Stellen, welche zwar mit einem harten Körper gerieben sind. Nach Wollaston kann man dies als Reaction auf sehr geringe Mengen Magnesia benutzen, man bringt einige Tropfen der zu prüfenden Flüssigkeit auf eine Glasscheibe, setzt das phosphorsaure Ammoniak zu, und schreibt mit einem Glasstabe in der Flüssigkeit auf das Glas. Wenn bei äusserst geringem Gehalt von Magnesia kein deutlicher Niederschlag entsteht, so werden doch die Striche durch Absatz von wenig Doppelsalz sichtbar.

Die phosphorsaure Magnesia-Ammoniak fällt aus concentrirten Lösungen amorph nieder; bei sehr verdünnten Lösungen scheidet es sich krystallinisch ab; um es so zu erhalten, werden 600 Thle. heisses Wasser mit 4 Thln. Ammoniak versetzt, und dann 7 Thle. krystallisirtes phosphorsaures Natron, 2 Thle. Salmiak und 4 Thle. schwefelsaurer Magnesia hinzugesetzt; die anfangs basische Flüssigkeit ist nach der Ausscheidung der Krystalle neutral (Graham).

Der natürliche Struvit findet sich oft in 1 bis $1^1/_4$ Zoll langen und $^1/_4$ Zoll dicken Krystallen von 1,7 specif. Gewicht, welche glasglänzend, meist durchsichtig, oft durch Unreinigkeiten gelblich gefärbt sind; das künstliche Salz bildet meist ein feines Krystallmehl, oder farb-

lose durchscheinende vierseitige Säulen, es ist geschmacklos und in reinem Wasser wenig löslich; 1 Thl. des wasserfreien Doppelsalzes erfordert nach Fresenius 15300 Thle., nach Ebermayer 13500 Thle. kaltes Wasser zur Lösung; bei Gegenwart von Salmiak wird es löslicher; bei Zusatz von 1 Thl. Salmiak zu 5 Thln. Wasser löst sich 1 Thl. des Doppelsalzes in 7550 Thln. Flüssigkeit (Fresenius). In ammoniakhaltendem Wasser löst es sich weniger als in reinem, 1 Thl. trocknes Doppelsalz löst sich in 44000 Thln. mit Ammoniak versetztem Wasser (Fresenius); nach Ebermayer nimmt die Löslichkeit ab, so wie der Gehalt an Ammoniak zu nimmt.

1 Thl. wasserfreies Doppelsalz löst sich in 31000 Thln. Mischung aus 100 Thln. Wasser und 25 Thln. Ammoniak von 0,961 specif. Gew.

1 Thl. wasserfreies Doppelsalz löst sich in 43000 Thln. Mischung aus 100 Thln. Wasser und 100 Thln. Ammoniak.

1 Thl. wasserfreies Doppelsalz löst sich in 45000 Thln. Mischung aus 100 Thln. Wasser und 200 Thln. Ammoniak.

1 Thl. wasserfreies Doppelsalz löst sich in 52000 Thln. Mischung aus 100 Thln. Wasser und 300 Thln. Ammoniak.

1 Thl. wasserfreies Doppelsalz löst sich in 60000 Thln. reinem Ammoniak (Ebermayer).

Bei Zusatz von Salmiak löst es sich auch in ammoniakalischem Wasser leichter; Zusatz von phosphorsaurem Natron scheint die Löslichkeit nicht zu vermindern.

In verdünnten Säuren löst das Salz sich leicht. Bis 100° C. erhitzt, verliert es 10 Aeq. Wasser, ohne dass Ammoniak entweicht; beim stärkeren Erhitzen geht alles Wasser und Ammoniak fort, und es zeigt sich ein lebhaftes Erglühen der Masse; pyrophosphorsaure Magnesia bleibt zurück.

Wegen der geringen Löslichkeit dieses Doppelsalzes in Ammoniak haltendem Wasser ist es geeignet, durch seine Bildung die Gegenwart von dreibasischer Phosphorsäure oder von Magnesia anzuzeigen; es lässt sich aber nur die dreibasische oder $_c$Phosphorsäure auf diese Weise abscheiden; die anderen Modificationen der Säure werden so nicht oder nicht vollständig gefällt.

2) Neutrales Salz: $\left.\begin{matrix} MgO \\ NH_4O \\ HO \end{matrix}\right\} . {}_cPO_5 + 3\,HO$. Werden warme, nicht zu verdünnte Lösungen von schwefelsaurer Magnesia und neutralem phosphorsauren Ammoniak mit einander gemengt, so scheidet sich beim Erkalten dieses Doppelsalz in nadelförmigen Krystallen aus. Nach Berzelius lässt sich dasselbe als ein gewöhnliches Doppelsalz von neutraler $_c$phosphorsaurer Magnesia mit neutralem $_c$phosphorsaurem Ammoniak ansehen $\left\{\begin{matrix} 2\,MgO \\ HO \end{matrix}\right\} . {}_cPO_5 + \left\{\begin{matrix} 2\,NH_4O \\ HO \end{matrix}\right\} . {}_cPO_5 + 6\,HO$; ganz analog lässt sich aber auch das unmittelbar vorhergehende Salz als eine solche basische Doppelverbindung von $2\,(3\,MgO . {}_cPO_5) + 3\,NH_4O . PO_5$ betrachten, und ähnlich auch die übrigen Salze der Phosphorsäure, welche zwei Metalloxyde enthalten; diese Anschauungsweise bietet indess weder in Bezug auf Einfachheit noch auf Wahrscheinlichkeit irgend einen Vortheil.

$_c$Phosphorsaure Magnesia-Kali: $\left.\begin{matrix} 2\,MgO \\ KO \end{matrix}\right\} . {}_cPO_5$. Wenn

gleiche Aequivalente kohlensaures Kali und neutrale phosphorsaure Magnesia mit einander geglüht werden, so bleibt das Doppelsalz zurück; es löst sich wenig in Wasser, und lässt sich mit verdünntem Ammoniak vollständig auswaschen (H. Rose).

$_c$Phosphorsaures Manganoxyd. Wird Manganoxyd mit wässeriger Phosphorsäure eingedampft, und die trockene Masse zuletzt fast zum Glühen erhitzt, so bildet sich eine violette Substanz, welche beim Behandeln mit Wasser eine dunkelrothe Lösung und einen pfirsichblüthrothen Rückstand giebt.

Das pfirsichblüthfarbige unlösliche Pulver ist dreifachsaures Salz $= Mn_2O_3 . 3\,_cPO_5 + 2\,HO$; es ist unlöslich in Wasser, löst sich in Salzsäure und wird durch Kalilauge zersetzt unter Abscheidung von Manganoxyd.

Die saure rothe Lösung giebt beim Abdampfen hellbraunrothe Krystalle von wechselnder Zusammensetzung; nach Hermann wird sie beim Eindampfen unter Abscheidung von Manganhyperoxyd zersetzt.

$_c$Phosphorsaures Manganoxydul. Die Phosphorsäure lässt sich mit 3, mit 2 oder mit 1 Aeq. der Base vereinigen, diese Verbindungen sind hauptsächlich von Heintz untersucht.

1) Basisches Salz: $3\,MnO . _cPO_5 + 7\,HO_5$ wird erhalten, wenn eine neutrale Lösung von schwefelsaurem Manganoxydul oder Manganchlorür mit neutralem phosphorsaurem Natron gefällt wird. Der Niederschlag ist ein weisses unkrystallinisches Pulver, welches sich sehr wenig in Wasser, aber leicht in verdünnten Säuren löst; es verliert bei 100° C. 4 Aeq. Krystallwasser, die letzten 3 Aeq. gehen erst beim Glühen fort.

2) Neutrales Salz: $\left.\begin{matrix}2\,MnO\\HO\end{matrix}\right\} . _cPO_5 + 6\,HO$. Wird eine mit Essigsäure, Salzsäure oder Phosphorsäure angesäuerte Lösung von schwefelsaurem Manganoxydul mit phosphorsaurem Natron gefällt, bis der Niederschlag anfängt bleibend zu werden, so scheidet sich beim Stehen das neutrale Salz in harten körnigen Krystallen ab (Heintz). Man erhält das Salz auch dadurch krystallinisch, dass man Manganoxydulsalz mit phosphorsaurem Natron fällt, die Hälfte der Flüssigkeit mit freier Säure bis zur Auflösung versetzt und dann mit der anderen Hälfte mengt; beim Stehen scheidet sich das Salz krystallinisch aus (Bödecker).

Auch beim Behandeln des basisch-$_c$phosphorsauren Manganoxyduls mit weniger wässeriger Phosphorsäure, als zur Lösung nöthig ist, verwandelt es sich in krystallinisches neutrales Salz.

Dasselbe ist weiss, schwerlöslich in Wasser oder Essigsäure, unlöslich in Alkohol; es löst sich etwas in wässerigem kohlensaurem Ammoniak, die Lösung trübt sich beim Erhitzen; in stärkeren Säuren ist es leicht löslich; durch Kochen mit Wasser wird es zersetzt, indem sich saures Salz löst, und basisches zurückbleibt.

Bei 120° C. verliert es 5 Aeq.; bei 200° C. das sechste Aequivalent Krystallwasser.

3) Saures Salz: $\left.\begin{matrix}MnO\\2\,HO\end{matrix}\right\} . _cPO_5 + 2\,HO$. Durch Auflösen von basischem oder neutralem phosphorsaurem Manganoxydul in wässeriger Phosphorsäure und Abdampfen der Lösung erhält man das saure Mangansalz in kleinen prismatischen Krystallen, welche leicht in Wasser

löslich sind; die Krystalle verlieren bei 120° C. 1 Aeq. Wasser; Alkohol entzieht ihnen freie Säure und lässt neutrales phosphorsaures Manganoxydul: $\left.\begin{matrix} 2\,MnO \\ HO \end{matrix}\right\} . {}_cPO_5$ zurück.

${}_c$Phosphorsaures Manganoxydul-Ammoniak: $\left.\begin{matrix} 2\,MnO \\ NH_4O \end{matrix}\right\} . {}_cPO_5 + 2\,HO$. Diese, dem getrockneten Magnesiasalz entsprechende Verbindung entsteht bei Einwirkung von Ammoniak auf frisch gefälltes basisch-${}_c$phosphorsaures Manganoxydul, oder wenn Manganoxydulsalz bei Gegenwart von Ammoniaksalz und freiem Ammoniak mit phosphorsaurem Natron gefällt wird.

Um es krystallinisch zu erhalten, wird eine Lösung von Manganchlorür in einem Kolben mit phosphorsaurem Natron gefällt, darauf wird Salzsäure bis zur Auflösung des Niederschlags zugesetzt, die Lösung zum Sieden gebracht, und dann mit einem Ueberschuss von Ammoniak versetzt. Der anfangs amorphe Niederschlag verwandelt sich, wenn er in dem gut verschlossenen Gefässe bei Abschluss der Luft stehen bleibt, nach einiger Zeit in silberglänzende meist etwas röthliche Blättchen, die nach dem Filtriren der Flüssigkeit abgewaschen und getrocknet werden (Otto).

Das Manganoxydul-Ammoniaksalz löst sich nicht in Wasser oder Weingeist, auch nicht beim Kochen; es ist leicht in verdünnten Säuren löslich; durch Kochen mit reinem Alkali wird es zersetzt, nicht durch kohlensaures Alkali.

${}_c$Phosphorsaures Manganoxydul-Eisenoxydul findet sich in Triplit;

${}_c$Phosphorsaures Manganoxydul-Eisenoxydul-Lithion im Triphyllin (s. d. Art.).

${}_c$Phosphorsaures Molybdänoxyd. Molybdänchlorid wird durch phosphorsaures Ammoniak gefällt, aber nicht vollständig; der Niederschlag besteht aus hellrothen Flocken, und die Flüssigkeit bleibt von aufgelöstem Salz gelblich gefärbt.

Eine filtrirte Lösung von Molybdänoxyd in wässeriger Phosphorsäure hinterlässt beim Verdampfen ein saures Salz als zähe rothe unkrystallinische Masse; diese löst sich in Ammoniak mit rother Farbe; die Flüssigkeit wird jedoch bald trübe, und das Meiste scheidet sich ab; beim Stehen an der Luft verliert die Lösung ihre Farbe.

${}_c$Phosphorsaures Molybdänoxydul. Eine Lösung von Molybdänchlorür wird bei Zusatz von hinreichend ${}_c$phosphorsaurem Natron gefällt; der dunkelgraue Niederschlag löst sich in einem Ueberschuss von Molybdänchlorür.

Eine Lösung von Molybdänoxydulhydrat in wässeriger Phosphorsäure giebt beim freiwilligen Verdunsten eine dunkelpurpurfarbene, an der Luft zerfliessliche Masse, deren Lösung in Ammoniak in ganz dünnen Schichten bei durchfallendem Licht dunkelbraun, sonst schwarz und undurchsichtig erscheint.

${}_c$Phosphorsaure Molybdänsäure. Wird wässerige Phosphorsäure mit überschüssigem Molybdänsäurehydrat digerirt, so löst sich nur ein Theil desselben, der andere ungelöste Theil verwandelt sich in ein citronengelbes Pulver; das Filtrat giebt beim Eindampfen eine amorphe gelblich weisse Masse, die bei längerem Erwärmen dunkelgelb wird.

Wenn Molybdänsäurehydrat mit überschüssiger Phosphorsäure digerirt wird, so löst es sich in der Wärme, und die farblose Flüssigkeit hinterlässt beim Verdunsten eine zähe farblose Masse von stark zusammenziehendem Geschmack, die in Wasser, Weingeist und Ammoniak löslich ist. Die weingeistige Lösung ist gelb, wird beim Verdunsten blau, und hinterlässt einen braunen Rückstand, der sich schwierig selbst in kochendem Wasser löst, die blaue Lösung wird beim Abdampfen an der Luft farblos.

$_c$Phosphorsaures und molybdänsaures Ammoniak. Wird eine Lösung von wenig $_c$phosphorsaurem Salz in Salzsäure oder Salpetersäure mit molybdänsaurem Ammoniak versetzt, so entsteht, besonders bei Gegenwart von Essigsäure, ein gelber Niederschlag, welcher molybdänsaures Ammoniak und wenig Phosphorsäure enthält; Struve und Svanberg, die Entdecker dieser Reaction hielten den Gehalt an Phosphorsäure für unwesentlich; Sonnenschein fand den Niederschlag ziemlich constant zusammengesetzt, und im Mittel aus mehreren, wenig abweichenden Versuchen enthielt er in 100 Thln. 3,0 Proc. Phosphorsäure auf 11,2 Proc. Ammoniak und 85,8 Proc. Molybdänsäure; der Gehalt an Phosphorsäure vermindert sich auch nicht beim Auswaschen mit Salpetersäure; Sonnenschein hält die Gegenwart der Phosphorsäure daher für wesentlich.

Wird der gelbe Niederschlag in der Kälte in reinem Ammoniak gelöst, so scheidet sich beim freiwilligen Verdunsten der anfangs oft blauen, später farblosen Lösung zuerst ein Doppelsalz von molybdänsaurem und phosphorsaurem Ammoniak aus, dessen Zusammensetzung $= 2NH_4O . (5 MoO_3 + 5 HO) + \left\{\begin{matrix} NH_4O \\ 2HO \end{matrix}\right\} . {}_cPO_5$ ist (Zencker). Beim weiteren Verdampfen krystallisirt reines molybdänsaures Ammoniak. Um das Doppelsalz zu reinigen, löst man es in wenig heissem Wasser mit Zusatz von etwas freiem Ammoniak.

Man erhält die Verbindung auch durch Auflösen von molybdänsaurem und etwas $_c$phosphorsaurem Ammoniak in heissem Wasser, und Verdunstenlassen der Lösung.

Die Krystalle des molybdänsauren-phosphorsauren Ammoniaks bilden zuweilen, aber selten einzelne glasglänzende Nadeln, meistens scheiden sie sich in fächerförmig oder garbenförmig vereinigten Aggregaten von seideglänzenden Krystallen ab. Trocken ist das Salz luftbeständig, feucht zersetzt es sich bald unter Bildung eines weissen pulverigen unlöslichen Körpers. Die Krystalle lösen sich leicht in Wasser, die wässerige Lösung reagirt sauer; doch geht schon bei schwachem Erwärmen, rascher beim Kochen Ammoniak fort, und es scheidet sich dann ein weisser, in Ammoniak löslicher Körper ab. Die wässerige Lösung der Krystalle wird durch Zusatz von Säuren gelb gefällt, bei verdünnten Lösungen erfolgt der Niederschlag erst beim Erwärmen, oder die Flüssigkeit färbt sich nur gelb.

$_c$Phosphorsaures und molybdänsaures Kali: $3(KO . 3MoO_3) + 3 HO + \left\{\begin{matrix} KO \\ 2HO \end{matrix}\right\} . {}_cPO_5 + 6 HO$. Diese dem Ammoniakdoppelsalz ähnliche Verbindung entsteht, wenn eine zur Syrupdicke eingedampfte Lösung von Molybdänsäure in Salzsäure mit wenig Phosphorsäure versetzt, und die Flüssigkeit dann mit Kali gesättigt wird. Die Masse gesteht hierbei zu einem Brei von borsäureähnlichen, krystallinischen

Schuppen des Doppelsalzes. Die Krystalle sind anscheinend monoklinometrisch, luftbeständig, und lösen sich in Wasser, die Auflösung reagirt sauer, Säuren fällen sie gelb. Beim Erhitzen schmelzen sie unter Wasserverlust zu einem in der Hitze gelblichen, nach dem Erkalten farblosen und rissigem Glase (Zencker).

$_c$Phosphorsaures Natron. Das Natron lässt sich zu 1, zu 2 und zu 3 Aeq. mit der Säure verbinden, die Salze verhalten sich den entsprechenden Kalisalzen analog. Phosphorsaures Natron findet sich in der Asche verschiedener Pflanzen, in der Asche vom Blut und in den Excrementen, namentlich auch im Harn der Menschen.

1) Basisches Salz: $3NaO . {}_cPO_5 + 24HO$. Es bildet sich beim Erhitzen von trockenem neutralem $_c$phosphorsaurem, oder von zweibasischem oder einbasischem phosphorsaurem Natron mit der nöthigen Menge kohlensauren Natrons.

Zur Darstellung desselben versetzt man eine Lösung von gewöhnlichem $_c$phosphorsauren Natron mit reinem Natron, und dampft zur Krystallisation ab; oder ein Gemenge gleicher Aequivalente von neutralem phosphorsaurem und kohlensaurem Natron wird gemengt, nach dem Glühen in Wasser gelöst und krystallisirt. Es wird auch erhalten durch Versetzen einer Lösung von pyrophosphorsaurem Natron mit freiem Natron, Abdampfen zur Trockne, Auflösen und Umkrystallisiren.

Um die auf die eine oder andere Weise erhaltenen Krystalle zu reinigen, werden sie in 2 Thln. siedendem Wasser gelöst und umkrystallisirt.

Das basisch-$_c$phosphorsaure Natron krystallisirt in dünnen sechsseitigen Säulen mit abgestumpften Endflächen; es ist an trockener Luft unveränderlich; löst sich in 5 Thln. Wasser von 15° C.; schmilzt bei 77° C. in seinem Krystallwasser; das bei 100° C. getrocknete Salz enthält noch 1 Aeq. Krystallwasser, welches erst beim Glühen vollständig entweicht (Gerhardt); es schmilzt selbst bei starker Glühhitze noch nicht, greift aber dabei das Glas stark an.

Die Lösung des Salzes absorbirt aus der Luft Kohlensäure, welche, wie auch andere schwache Säuren, ihm das dritte Aequivalent Base entzieht. Auch Chlor, Brom und Jod wirken auf das dritte Aequivalent Natron wie auf freies. Beim Fällen von neutralem Silbersalz mit diesem phosphorsauren Natron bleibt das Filtrat neutral.

2) Neutrales Salz: $\left.\begin{matrix}2NaO\\HO\end{matrix}\right\} . {}_cPO_5 + 24HO$. Gewöhnliches phosphorsaures Natron, Perlsalz. *Sal mirabile perlatum.* Es findet sich im Blut, namentlich im Hühnerblut, und im Urin. Malaguti glaubt, dass es 26 Aeq. Krystallwasser enthalte, von Anderen sind aber immer, und auch in dem bei 0° C. krystallisirten Salz 24 Aeq. gefunden.

Es bildet sich leicht beim Sättigen von $_c$Phosphorsäure mit reinem oder kohlensaurem Natron bis zur schwach alkalischen Reaction. In grösseren Mengen wird es aus Knochenphosphorsäure dargestellt, die aber dann keinen Ueberschuss von Schwefelsäure enthalten darf, während die Gegenwart von phosphorsaurem Kalk und Magnesia nicht hinderlich ist. Man digerirt daher 3 Thle. gebrannte Knochen mit 2 Thln. Schwefelsäure und 24 Thln. Wasser etwa 24 Stunden lang, wäscht den Brei mit warmem Wasser aus, und versetzt die Flüssigkeit bis zur

schwach alkalischen Reaction mit kohlensaurem Natron; Kalk und Magnesia scheiden sich hierbei vollständig als basisch-phosphorsaure Salze ab, und auch die vorhandene arsenige oder Arsensäure schlägt sich mit dem unlöslichen Kalksalz zu Boden. Beim Abdampfen und Krystallisiren bleiben dann die fremden leicht löslichen Salze in der Mutterlauge. Durch Auflösen des Salzes, Abdampfen der Lösung zur Trockne und Umkrystallisiren wird es rein erhalten.

Das neutrale $_c$phosphorsaure Natron krystallisirt in schiefen rhombischen Säulen; die Krystalle sind grösser und besser ausgebildet, wenn die Lösung etwas freies kohlensaures Natron enthielt. Es schmeckt kühlend salzig, löst sich in 4 Thln. kaltem und 2 Thln. heissem Wasser; eine siedend gesättigte Lösung desselben enthält auf 100 Thle. Wasser sogar 112 Thle. Salz und siedet bei 106,6° C. Die Lösung absorbirt leicht Kohlensäure; 100 Volumen der Lösung, welche 1 Proc. trockenes Salz enthält, absorbiren im Mittel aus mehreren Versuchen 190 Vol. Kohlensäure (Liebig). Es bildet sich hierbei etwas saures-$_c$phosphorsaures und etwas doppelt-kohlensaures Natron (Berzelius).

Das krystallisirte Salz verwittert bei gewöhnlicher Temperatur oberflächlich an der Luft, ohne zu zerfallen; bei gelinder Wärme, schon bei 30 bis 40° C., verliert das Salz nach und nach alles Krystallwasser, ebenso im Vacuum über Schwefelsäure; an feuchter Luft nimmt das trockene Salz allmälig 14 Aeq. Wasser wieder auf. Die Krystalle mit 24 Aeq. Wasser schmelzen weit unter 100° C. in ihrem Krystallwasser.

Das neutrale $_c$phosphorsaure Natron wird besonders auch seines weniger unangenehmen Geschmacks wegen statt des schwefelsauren Natrons oder Magnesia als Laxirmittel gebraucht. Das gewöhnliche käufliche Salz enthält meistens Spuren von Schwefelsäure; der Niederschlag mit Chlorbarium löst sich dann nicht vollständig in verdünnter Salzsäure. Enthält es Spuren von Chlornatrium, so ist der Niederschlag mit Silbersalz nicht vollständig in verdünnter Salpetersäure löslich; die mit Schwefelwasserstoff gesättigte Lösung des Salzes darf auf Zusatz von Säure keinen Niederschlag von Schwefelarsen oder Schwefelkupfer geben.

3) Neutrales Salz mit 14 Aeq. Wasser: $\left.\begin{matrix}2\,NaO\\ HO\end{matrix}\right\} \cdot {}_cPO_5 + 14\,HO$. Dieses Salz bildet sich beim Aussetzen des wasserfreien Salzes an feuchte Luft. Krystallisirt wird es erhalten, wenn die Lösung des neutralen $_c$phosphorsauren Natrons bei 33° C. verdunstet. Die bei dieser Temperatur sich abscheidenden Krystalle enthalten 14 Aeq. Wasser, sie verwittern nicht an der Luft.

4) Saures Salz: $\left.\begin{matrix}NaO\\ 2\,HO\end{matrix}\right\} \cdot {}_cPO_5 + 2\,HO$. Man erhält das saure Natronsalz, wenn die Lösung von gewöhnlichem $_c$phosphorsaurem Natron so lange mit freier Phosphorsäure versetzt wird, bis die Flüssigkeit Chlorbarium nicht mehr fällt; durch Abdampfen der sauren Lösung bei niedriger Temperatur scheidet es sich in grösseren Krystallen ab. Wird die Lösung von neutralem phosphorsaurem Natron mit Salpetersäure angesäuert, und dann mit Weingeist versetzt, so scheidet sich das saure Salz krystallinisch ab.

Das saure phosphorsaure Natron wird hierbei meistens in geraden

rhombischen Säulen mit einem grösseren Winkel von 93° 54′ erhalten, zuweilen bilden sich noch andere rhombische Säulen, deren kleinerer Winkel 78° 30′ ist, und die mit dem arsensauren Natron isomorph sind. Das saure phosphorsaure Natron ist also dimorph. Beim raschen Krystallisiren einer stark eingedampften Lösung, oder wenn eine mit Salpetersäure versetzte Lösung von gewöhnlichem neutralem phosphorsaurem Natron mit Weingeist vermischt wird, scheidet es sich in schuppigen Krystallen ab.

Es ist in Wasser leicht löslich; in Weingeist ist es unlöslich. Die Lösung fällt salpetersaures Silber gelb, aber nicht vollständig, da die freiwerdende Salpetersäure einen Theil des phosphorsauren Silberoxyds in Lösung zurück hält; bei 100° C. verliert es sein Krystallwasser (2 HO) vollständig; bei raschem Erhitzen bis auf 204° C. schmilzt es und bildet pyrophosphorsaures Natron; über 235° C. geht das letzte Aequivalent basisches Wasser fort, und es bildet sich metaphosphorsaures Salz.

Phosphorsaures Natron-Ammoniak: $\left.\begin{matrix} NaO \\ NH_4O \\ HO \end{matrix}\right\} . {}_cPO_5 + 8HO.$

Phosphorsalz; *Sal urinae nativum s. fusibile*; *Sal microcosmicum*. Das Salz findet sich in grösserer Menge im menschlichen Harn, wenigstens nach dem Faulen desselben, und kann daraus dargestellt werden; es findet sich auch mit kohlensaurem und phosphorsaurem Kalk und Magnesia im Guano (von Herapath als Stercorit bezeichnet). Es bildet sich aus neutralem ${}_c$phosphorsaurem Natron auf Zusatz von phosphorsaurem Ammoniak oder von einem anderen Ammoniaksalz, so wie beim Versetzen von saurem phosphorsaurem Natron mit Ammoniak. Zur Darstellung desselben werden 5 Thle. krystallinisches neutrales ${}_c$phosphorsaures Natron mit 2 Thln. phosphorsaurem Ammoniak in wenig heissem Wasser gelöst und krystallisirt. Gewöhnlich wird es auf die Weise dargestellt, dass man 6 bis 7 Thle. krystallisirtes neutrales ${}_c$phosphorsaures Natron und 1 Thl. Salmiak in 2 Thln. kochendem Wasser löst; beim Erkalten krystallisirt das Natron-Ammoniakphosphat, während Chlornatrium in Lösung bleibt. $\left.\begin{matrix} NaO \\ NaO \\ HO \end{matrix}\right\} . {}_cPO_5 + NH_4Cl =$

$$\left.\begin{matrix} NaO \\ NH_4O \\ HO \end{matrix}\right\} . {}_cPO_5 + NaCl.$$

Durch Umkrystallisiren aus wenig kochendem Wasser unter Zusatz von etwas freiem Ammoniak wird es gereinigt und von Chlornatrium befreit.

Die Krystalle des phosphorsauren Natron-Ammoniaks sind zwei- und eingliedrig; sie haben einen salzigen frischen, etwas ammoniakalischen Geschmack; sie lösen sich leicht in Wasser; die Lösung verliert beim Abdampfen etwas Ammoniak. Sie verwittern an der Luft oberflächlich; bei gelinder Wärme geht das Krystallwasser und etwas Ammoniak fort; beim stärkeren Erhitzen schmilzt es, alles Wasser und Ammoniak entweicht, und reines metaphosphorsaures Natron bleibt zurück; beim Schmelzen löst dieses Salz leicht Metalloxyde auf, und bildet dann zweibasisch-phosphorsaure oder dreibasisch-phosphorsaure Salze. Die-

ses Verhaltens wegen wird es sehr häufig als Fluss- und Lösungsmittel bei Löthrohrversuchen angewendet.

$_c$Phosphorsaures Natron-Baryt: $\left.\begin{matrix}2\,BaO\\NaO\end{matrix}\right\} . {}_cPO_5$. Das durch Glühen von 1 Aeq. zweibasisch-phosphorsaure Baryt mit 1 Aeq. kohlensaurem Natron dargestellte Salz wird beim Auswaschen mit Wasser grösstentheils zersetzt, und der Rückstand enthält immer viel neutralen phosphorsauren Baryt (H. Rose).

$_c$Phosphorsaures Natron-Kali: $\left.\begin{matrix}NaO\\KO\\HO\end{matrix}\right\} . {}_cPO_5 + 16\,HO$. Diese Verbindung enthält wie das *Sal microcosmicum* drei verschiedene Basen, dabei aber 16 Aeq. Krystallwasser, und ist also dem Natron-Ammoniaksalz nicht correspondirend zusammengesetzt. Zur Darstellung derselben wird eine Lösung von saurem $_c$phosphorsauren Natron mit kohlensaurem Kali, oder umgekehrt das saure Kaliphosphat mit kohlensaurem Natron neutralisirt. Beim Verdampfen der Lösung schiesst sie vollständig in Krystallen des zwei- und eingliedrigen Systems an; sie löst sich leicht in Wasser. Die Krystalle verlieren beim Erwärmen das Krystallwasser, beim Glühen geht das basische Wasser fort.

$_c$Phosphorsaures Natron-Lithion: $3\,(LiO, NaO) . {}_cPO_5$. Dieses basische Doppelsalz enthält 3 Aeq. Metalloxyd, doch wechselt in demselben die relative Menge des Natrons und Lithions, indem diese isomorphen Basen sich gegenseitig ersetzen können; meistens enthält es zwischen 22 und 34 Proc. Lithion (Rammelsberg). Früher ward das Salz, nach Berzelius, als ein neutrales, je 1 Aeq. Natron und Lithion enthaltendes Doppelsalz: $\left.\begin{matrix}NaO\\LiO\\HO\end{matrix}\right\} . {}_cPO_5$ angesehen.

Das phosphorsaure Lithion-Natron bildet sich leicht, wenn neutrales phosphorsaures Natron mit der Lösung eines Lithionsalzes versetzt wird; es zeichnet sich durch seine Schwerlöslichkeit aus.

Zur Darstellung desselben dampft man die mit einem Lithionsalz versetzte Lösung von neutralem $_c$phosphorsauren Natron zur Trockne ab, und behandelt den Rückstand mit kaltem Wasser, wobei jenes zurückbleibt. Es fängt schon beim Eindampfen der Flüssigkeit an sich zu bilden, und diese trübt sich dadurch; die vollständige Abscheidung erfolgt erst beim Uebergiessen des durch Eindampfen getrockneten Salzes mit Wasser.

Es ist ein weisses leichtes Pulver, den phosphorsauren Salzen von Kalk oder Magnesia ähnlich; löst sich bei 15° C. erst in nahe 1400 Thln. Wasser; bei 60° C. bedarf es 1233 Thle., und bei 100° C. 950 Thle. Wasser zur Lösung; es löst sich fast gar nicht in Wasser, welches phosphorsaures Natron enthält. Es schmilzt mit kohlensaurem Natron vor dem Löthrohr zu einer klaren Perle, die beim Erkalten weiss und krystallinisch wird; die Unlöslichkeit der Verbindung wird zum Erkennen und zum Abscheiden des Lithions benutzt; und das Verhalten des Salzes in der Löthrohrflamme zeigt die Gegenwart des Lithions leicht an (vergl. Bd. IV, S. 930 und 931). Zur Abscheidung des Lithions aus diesem Doppelsalz wird dasselbe mit seinem dreifachen Gewicht Kalkhydrat gemengt und geglüht, die Masse mit Wasser ausgekocht, die Lösung filtrirt und eingedampft, und nach dem Abfiltriren von etwa abgeschiedenem kohlensaurem Kalk, mit Salzsäure neutrali-

sirt, zur Trockne eingedampft, und darauf der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen, der das Chlorlithium löst, und das Chlornatrium fast vollständig zurücklässt (Berzelius).

Ein anderer Weg zur Trennung des Lithions ist der: aus der Lösung von phosphorsaurem Natron-Lithion in wenig Salzsäure wird die Phosphorsäure durch Chlorcalcium ausgefällt; aus dem Filtrat schlägt man durch Oxalsäure den Kalk nieder, dampft das Filtrat zur Trockne ein, und glüht den Rückstand, aus dem durch Behandeln mit absolutem Alkohol das Chlorlithium ausgezogen wird (Rammelsberg).

$_a$Phosphorsaures Natron-Magnesia: $\left.\begin{matrix}2\,MgO\\NaO\end{matrix}\right\}\cdot{}_cPO_5$. — Wird neutrale $_b$phosphorsaure Magnesia mit einem gleichen Aequivalent kohlensaurem Natron geglüht, so bleibt beim Behandeln der Masse mit Wasser das angegebene Doppelsalz, gemengt mit viel basisch-$_c$phosphorsaurer Magnesia zurück.

$_a$Phosphorsaures Natron-Eisenoxyd-Manganoxydul findet sich als ein nelkenbraunes Mineral bei Limoges, seine Zusammensetzung soll $3(NaO, MnO) \cdot {}_cPO_5 + Fe_2O_3 \cdot {}_cPO_5 + HO$ seyn (Damour).

$_c$Phosphorsaures Nickeloxydul: $3\,NiO \cdot {}_cPO_5 + 7\,HO$. Nickeloxydulsalze wie Nickelchlorür werden durch phosphorsaures Alkali gefällt; ein Ueberschuss von Nickelsalz löst den Niederschlag. Das Salz ist hellgrün, löst sich nicht in Wasser, aber leicht in Säuren; beim Erhitzen wird es unter Wasserverlust gelb.

$_c$Phosphorsaures Nickeloxydul-Ammoniak. Das frisch gefällte phosphorsaure Nickeloxydul löst sich in wässerigem Ammoniak; beim Kochen der Lösung oder beim Versetzen derselben mit Weingeist setzt sich ein ammoniakhaltendes Salz in hellblaugrünen oder apfelgrünen Flocken ab; wird der Weingeist vorsichtig so auf die ammoniakalische Lösung gegossen, dass er auf der Salzlösung stehen bleibt, so scheidet sich das Salz allmälig in grünen Krystallkörnern ab.

$_c$Phosphorsaures Osmiumoxydul. Man erhält eine Verbindung von Phosphorsäure mit Osmiumoxydul durch Verbrennen von Phosphorosmium an der Luft, oder durch Auflösen von Osmiumoxydulhydrat in wässeriger Phosphorsäure. Das Salz bildet eine dunkelblaugrüne, kaum in Wasser lösliche Masse, die sich in Salpetersäure mit grüner Farbe löst.

$_c$Phosphorsaures Palladiumoxydul. Beim anhaltenden Kochen von metallischem Palladium mit wässeriger Phosphorsäure löst sich ein Theil des Metalls auf; dabei entsteht gleichzeitig phosphorige Säure, welche einen Theil des gelösten Metalloxyds reducirt, so dass beim Erkalten der Flüssigkeit auf der Oberfläche sich ein Häutchen von metallischem Palladium zeigt.

Beim Fällen von salpetersaurem Palladiumoxydul mit phosphorsaurem Alkali entsteht ein hellgelber Niederschlag.

$_c$Phosphorsaures Phenyloxyd[1]). Diese Verbindung ist von Williamson durch Einwirkung von Phosphorperchlorid auf Phenyloxydhydrat dargestellt; es scheidet sich hierbei, gemengt mit Phenylchlorid, als ein neutrales Oel ab, welches in der Kälte in Kalilauge unlöslich ist. Durch Destillation kann das flüchtigere Phenylchlorid getrennt

[1]) Chem. Gaz. 1854, p. 193. — Pharm. Centralbl. 1954, S. 507.

werden. Das phosphorsaure Phenyloxyd ist krystallisirbar, sein Siedpunkt liegt höher als der des Quecksilbers; es soll einer der schönsten Körper der organischen Chemie seyn (Williamson). Nähere Angaben über die Eigenschaften dieses Körpers fehlen.

$_c$Phosphorsaures Quecksilberoxyd: $3HgO . {}_cPO_5$. Eine Lösung von phosphorsaurem Alkali fällt eine möglichst neutrale Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd, aber nicht das Quecksilberchlorid; der Niederschlag von phosphorsaurem Quecksilberoxyd ist ein weisses schweres Pulver. Dieselbe Verbindung wird auch erhalten durch Digeriren von schwefelsaurem Quecksilberoxyd mit einer Lösung von phosphorsaurem Alkali. Das phosphorsaure Quecksilberoxyd ist unlöslich in kaltem Wasser, es löst sich in wässerigen Säuren, auch in Phosphorsäure, so wie in Wasser bei Gegenwart von Ammoniaksalzen, besonders von Chlorammonium; 6 Thle. Salmiak in Wasser gelöst, bewirken die Auflösung von 1 Thl. Quecksilbersalz. Durch wässerige reine und kohlensaure Alkalien wird es zersetzt, dabei löst sich zuweilen etwas Metalloxyd. Das trockene Salz schmilzt beim Erhitzen zu einem dunkelgelben Glas, das beim Erkalten zu einer undurchsichtigen Masse erstarrt.

$_c$Phosphorsaures Quecksilberoxydul: $3Hg_2O . {}_cPO_5$. Wird in wässeriger Salpetersäure gelöstes salpetersaures Quecksilberoxydul durch überschüssiges phosphorsaures Natron gefällt, so schlägt sich das reine Quecksilberoxydulsalz als ein weisses, meistens amorphes, zuweilen krystallinisches Pulver nieder; der Niederschlag löst sich in einem Ueberschuss von salpetersaurem Quecksilberoxydul nicht auf; er ist auch in Wasser und in wässeriger Phosphorsäure unlöslich, beim Kochen mit Wasser bildet sich phosphorsaures Quecksilberoxyd und metallisches Quecksilber; Salzsäure zersetzt die Oxydulverbindung schon in der Kälte in gleicher Weise, schneller noch beim Erhitzen. Wird das trockene Salz in einer Röhre schwach erhitzt, so entweicht Quecksilber, und es bleibt phosphorsaures Quecksilberoxyd als ein in der Hitze gelber, nach dem Erkalten weisser Rückstand.

$_c$Phosphorsaures und salpetersaures Quecksilberoxydul: $3Hg_2O . {}_cPO_5 + Hg_2O . NO_5 . + 2HO$. Wenn gelöstes phosphorsaures Natron zu überschüssigem salpetersaurem Quecksilberoxydul gesetzt wird, so fällt das Doppelsalz als ein gelber krystallinischer Niederschlag, der beim Auswaschen mit kaltem Wasser nicht zersetzt wird.

$_c$Phosphorsaures Rhodiumoxyd. Rhodiumoxyd mit Phosphorsäure gemengt, und nach und nach zum Glühen erhitzt, giebt eine braune Masse, aus welcher Wasser den Ueberschuss der Säure aufnimmt, zugleich aber etwas Salz auflöst, und dadurch dunkelbraun, nach dem Verdünnen hellgelb gefärbt ist.

$_c$Phosphorsaures Silberoxyd. 1) Basisches Salz: $3AgO . {}_cPO_5$. Dieses Salz bildet sich beim Fällen von salpetersaurem Silberoxyd mit basischem, neutralem oder saurem $_c$phosphorsauren Natron; bei Anwendung des ersten Salzes ist die Flüssigkeit nach dem Fällen neutral; bei Anwendung der letzteren beiden Natronsalze aber sauer. Der Niederschlag enthält noch etwas salpetersaures Silberoxyd, welches sich durch Waschen, selbst mit heissem Wasser, schwierig ganz vollständig entfernen lässt.

Es ist ein schön citrongelbes Pulver; diese Farbe ist charakteristisch

für die dreibasische Phosphorsäure, und unterscheidet sie von der zwei- und einbasischen; sein specif. Gewicht ist 7,3. Es löst sich nicht in Wasser, ist aber in Säuren, auch in Essigsäure und Phosphorsäure, und in wässerigem Ammoniak löslich; beim Verdampfen der ammoniakalischen Lösung scheiden sich gelbe Krystallkörner ab. Frisch gefälltes phosphorsaures Silberoxyd mit Chlornatrium, Chlorcalcium oder Chlormagnesium digerirt und dann zur Trockne verdampft, giebt beim Behandeln mit Wasser im Rückstand Chlorsilber und in Lösung phosphorsaures Alkali. Salpetersaurer Kalk und salpetersaure Magnesia wirken dagegen nicht auf das Silbersalz ein. Es könnte das phosphorsaure Silberoxyd daher zur Trennung von salpetersaurem Kalk oder Magnesia von Chlorcalcium, Chlormagnesium u. s. w. benutzt werden.

Am Licht schwärzt sich das phosphorsaure Silberoxyd durch Zersetzung, beim Erhitzen wird es vorübergehend dunkelorangeroth; beim starken Glühen schmilzt es.

2) Neutrales Salz: $\left.\begin{matrix}2\,AgO\\HO\end{matrix}\right\} . {}_cPO_5$. Dieses neutrale Silbersalz wird erhalten, wenn das basische Salz in warmer concentrirter Phosphorsäure gelöst (Berzelius), oder wenn salpetersaures Silberoxyd mit überschüssiger Phosphorsäure vermischt und die Lösung abgedampft wird (Schwarzenberg). Es scheidet sich auch oft ab beim Versetzen der Lösung des basischen Salzes in Phosphorsäure mit Aether. Durch Verdunsten der sauren Lösung wird es in grossen, farblosen, blättrigen Krystallen erhalten, welche mit Alkohol abgewaschen werden. Es ist an der Luft unveränderlich, in Berührung mit Wasser zerfällt es sogleich in basisches Salz und in freie Phosphorsäure.

${}_c$Phosphorsaurer Strontian: $\left.\begin{matrix}2\,SrO\\HO\end{matrix}\right\} . {}_cPO_5$. Strontiansalze werden durch ${}_c$phosphorsaures Natron gefällt. Der Niederschlag ist ein amorphes, weisses, geschmackloses Pulver, unlöslich in reinem Wasser, aber bei Gegenwart von Ammoniaksalzen sowie in Säuren löslich, selbst in der Kälte, von wässerigen Alkalien wird es nicht zersetzt; beim Erhitzen vor dem Löthrohr schmilzt es zu einem Email, wobei sich ein Phosphoresciren zeigt. Beim unvollständigen Ausfällen des Chlorstrontiums mit phosphorsaurem Alkali in der Kälte soll der weisse Niederschlag neutrales und saures Salz enthalten, und seine Zusammensetzung $= 3\,SrO . {}_cPO_5 + 3\left(\left.\begin{matrix}2\,SrO\\HO\end{matrix}\right\} . {}_cPO_5\right) + 16\,HO$ seyn (Kühn).

${}_c$Phosphorsaurer Strontian-Kali: $\left.\begin{matrix}2\,SrO\\KO\end{matrix}\right\} . {}_cPO_5$ und phosphorsaurer Strontian-Natron: $\left.\begin{matrix}2\,SrO\\NaO\end{matrix}\right\} . {}_cPO_5$, werden nach H. Rose durch Glühen von pyrophosphorsaurem Strontian mit kohlensaurem Kali oder Natron zu gleichen Aequivalenten und Auswaschen der Masse mit Wasser dargestellt; die Doppelsalze werden dabei jedoch schon zum grossen Theil zersetzt, und der Rückstand enthält daher auch basisch ${}_c$phosphorsauren Strontian.

${}_c$Phosphorsaure Tantalsäure. Eine Lösung von Tantalsäure in Schwefelsäure oder Salzsäure wird durch concentrirte wässerige Phosphorsäure gefällt, es scheidet sich eine weisse undurchsichtige Gallerte ab. Beim Erhitzen von Tantalsäure mit Phosphorsäure bildet sich ein farbloses Glas.

$_c$Phosphorsaures Telluroxyd ist, nach Berzelius, ein weisses in Wasser unlösliches Pulver.

$_c$Phosphorsaures Titanoxyd. Titanchlorid wird durch freie Phosphorsäure gefällt, der weisse voluminöse flockige Niederschlag ist nach dem Trocknen eine gummiartige glänzende Masse, die sich nicht in Wasser löst, in einem Ueberschuss von Säure wie von Titanchlorid aber löslich ist.

$_c$Phosphorsaure Thonerde. Diese Verbindung findet sich mit Wasser in vielen Mineralien, häufig zugleich verbunden mit anderen phosphorsauren Salzen. Mancher Gibbsit, der Kalaït, Peganit und Fischerit sind wasserhaltende phosphorsaure Thonerde; im Wawellit ist diese verbunden mit Aluminiumfluorid, im Amblygonit ausserdem noch mit phosphorsaurem Natron-Lithion; im Lazulith ist wasserhaltende phosphorsaure Thonerde neben phosphorsaurem Eisenoxydul und Magnesia.

$_c$Phosphorsaure Thonerde bildet sich auch beim Fällen eines gelösten Thonerdesalzes mit $_c$phosphorsaurem Alkali; über die Zusammensetzung der so erhaltenen Niederschläge sind die Angaben sehr abweichend, unzweifelhaft weil, je nachdem die Fällung mehr oder weniger vollständig ist, je nach der Temperatur und nach dem verschieden vollständigen Auswaschen das Product ein verschieden zusammengesetztes ist.

1) Neutrales Salz: $Al_2O_3 . {}_cPO_5 + 6$ (8 oder 9) HO. Wird eine neutrale Lösung von Alaun vollständig mit überschüssigem $_c$phosphorsauren Natron gefällt, so bildet sich neutrale phosphorsaure Thonerde, während die überstehende Flüssigkeit sauer ist; man setzt am besten die Alaunlösung allmälig der Lösung von phosphorsaurem Natron hinzu. Das neutrale Salz schlägt sich auch nieder, wenn die Lösung von phosphorsaurer Thonerde in Salzsäure mit Ammoniak oder überschüssigem essigsauren Natron gefällt wird, oder wenn die alkalische Lösung von phosphorsaurer Thonerde mit Essigsäure neutralisirt wird (Ludwig).

Der weisse voluminöse Niederschlag von phosphorsaurer Thonerde bildet nach dem Trocknen ein weisses lockeres Pulver, dessen Wassergehalt nicht ganz constant zu seyn scheint, nach Rammelsberg beträgt er 6 bis 9 Aeq.; nach Wittstein und nach Ludwig $8HO$, und diese Menge war auch in dem Gibbsit von Hermann; der Niederschlag enthält ferner immer geringe Mengen Natron- oder Ammoniaksalz, je nach dem Fällungsmittel.

2) Basisches Salz, a) $16 Al_2O_3 . {}_c15 PO_5$, bildet sich, nach Ludwig, beim Fällen von in Natronlauge gelöster phosphorsaurer Thonerde mit Essigsäure; der Niederschlag ist aber wohl nur neutrales Salz mit etwas Thonerdehydrat.

b) Basisches Salz: $4 Al_2O_3 . 3 {}_cPO_5 + 18 HO$. Dieses basische Salz findet sich mit Fluoraluminium verbunden im Wawellit $3 (4 Al_2O_3 . 3 {}_cPO_5 + 18 HO) + Al_2F_3$ (Berzelius). Die Lösung von neutraler phosphorsaurer Thonerde in Salzsäure mit Ammoniak gefällt, giebt einen voluminösen Niederschlag von basischem Salz, der durchscheinender und gelatinöser ist als das neutrale Salz; die Zusammensetzung des Niederschlags ist abweichend, je nachdem mehr oder weniger überschüssiges Ammoniak längere oder kürzere Zeit einwirkte;

nach Rammelsberg ist das Salz, lufttrocken: $4 Al_2O_3 . 3 {}_cPO_5 + 18 HO$; bei 100° C. getrocknet enthält es noch 15 Aeq. Wasser.

Wird überschüssiges Ammoniak längere Zeit, etwa 24 Stunden, mit dem Niederschlag digerirt, so wird ihm etwas Phosphorsäure entzogen, und er enthält dann neben Wasser das zweifach basische Salz:

c) $2 Al_2O_5 . {}_cPO_5$ (Wittstein). Dieselbe Verbindung findet sich mit 5, 6 oder 8 Aeq. Wasser verbunden in den Mineralien Kalaït, Peganit und Fischerit.

3) Saures Salz. Beim Fällen von Alaunlösung mit phosphorsaurem Natron ist der Niederschlag, nach Ludwig, nicht neutrales, sondern ein schwach saures Salz, welches wasserfrei $8 Al_2O_3 + 9 PO_5$ enthält; aus der Lösung dieser Verbindung in Salzsäure soll Ammoniak oder überschüssiges essigsaures Natron erst neutrale phosphorsaure Thonerde fällen (Ludwig).

Eine Lösung von phosphorsaurer Thonerde in wässeriger Phosphorsäure hinterlässt beim Abdampfen eine gummiartige Masse, welche beim Erhitzen zu einem farblosen Glase schmilzt.

Die neutrale phosphorsaure Thonerde zeigt im Wesentlichen dieselben Eigenschaften wie die basischen Verbindungen, sie ist in Wasser unlöslich, löst sich aber leicht in Säuren, besonders auch in wässeriger Phosphorsäure; frisch gefällt löst das Salz sich in der Kälte auch in Essigsäure; nach Wittstein lösen 1000 Thle. Essigsäure von 1,045 specif. Gewicht etwa 3 Thle wasserhaltende neutrale phosphorsaure Thonerde. Beim Erhitzen der essigsauren Lösung scheidet das Salz sich wieder ab; aus einer Lösung von phosphorsaurer Thonerde in Salzsäure oder Salpetersäure wird es beim Erhitzen mit essigsaurem Alkali gefällt; die Zusammensetzung dieses Niederschlags ist nicht angegeben.

Ammoniak fällt die sauren Lösungen der phosphorsauren Thonerde, und scheidet daraus neutrales Salz ab, welches etwas Ammoniak enthält, wenn nicht zu viel überschüssiges Alkali genommen ward; im anderen Fall bildet sich basisches Salz.

Aus der Lösung von phosphorsaurer Thonerde in Salpetersäure fällt essigsaures Bleioxyd die Phosphorsäure, aber nicht vollständig; salpetersaures Silberoxyd schlägt nachher bei Zusatz von wenig Ammoniak gelbes phosphorsaures Silberoxyd nieder.

Aus der Lösung des Thonerdesalzes in Salzsäure oder Salpetersäure fällt nach Zusatz von hinreichend Weinsäure und Ammoniak auf Zusatz von schwefelsaurer Magnesia alle Phosphorsäure als Magnesia-Ammoniaksalz: $\left.\begin{matrix} 2\,MgO \\ NH_4O \end{matrix}\right\} . {}_cPO_5$ nieder, während alle Thonerde in Lösung bleibt.

Phosphorsaure Thonerde löst sich leicht in wässerigem Kali- oder Natronhydrat, bei Zusatz von Säuren scheidet das Salz sich wieder aus, ein Ueberschuss der Säure löst es wieder. Wird die alkalische Lösung mit Schwefelwasserstoff gesättigt und Schwefelammonium zugesetzt, so fällt alle Thonerde als ein sehr basisches phosphorsaures, leicht in Essigsäure lösliches Salz nieder.

Mit Salmiak erhitzt, wird das Thonerdesalz aus der alkalischen Lösung gefällt, ob als neutrales oder als basisches Salz, ist nicht untersucht.

Wird die alkalische Lösung der phosphorsauren Thonerde mit

Kalkwasser oder mit Chlorcalcium versetzt, so scheidet sich die Phosphorsäure als phosphorsaurer Kalk ab, die Thonerde bleibt in Lösung. Gelöstes kieselsaures Kali schlägt aus der alkalischen Lösung die Thonerde als kieselsaure Thonerde-Kali nieder, während alle Phosphorsäure in Lösung bleibt.

Die wässerigen kohlensauren Alkalien entziehen der phosphorsauren Thonerde etwas Phosphorsäure; beim längeren Digeriren löst sich neben viel Phosphorsäure auch etwas Thonerde auf, die durch Hineinleiten von Kohlensäure wieder abgeschieden wird.

Wird phosphorsaure Thonerde mit kohlensaurem Natron und Kieselsäure geschmolzen, so bildet sich unlösliche kieselsaure Thonerde-Natron, und alle Phosphorsäure wird an Natron gebunden und löst sich als phosphorsaures Alkali in Wasser.

Die phosphorsaure Thonerde ist im Aeusseren wie in ihrem Verhalten gegen Säuren und Alkalien dem reinen Thonerdehydrat so ähnlich, dass ein Gehalt an Phosphorsäure in der Thonerde leicht übersehen werden kann, und im Wawellit, früher für Thonerdehydrat gehalten, lange übersehen ist, bis er von Fuchs nachgewiesen ward. Die Gegenwart von Phosphorsäure lässt sich in der Auflösung in Salzsäure oder Salpetersäure auf Zusatz von molybdänsaurem Ammoniak durch den entstehenden gelben Niederschlag oder die gelbe Färbung leicht erkennen.

Zur Trennung der Phosphorsäure von der Thonerde wird die Thonerde entweder mit kieselsaurem Alkali zu einem in Wasser unlöslichen Doppelsalz verbunden, während die Phosphorsäure in phosphorsaures Alkali verwandelt wird (Fuchs, Berzelius), oder aus der mit viel Weinsäure versetzten Lösung wird die Phosphorsäure durch Ammoniak und Magnesiasalz abgeschieden (Otto); oder es kann endlich die Thonerde durch Behandlung mit Schwefelsäure und Kali zuerst in Kali-Alaun verwandelt und dieser abgeschieden werden (Rammelsberg) (vergl. Phosphorsäure, Bestimmung und Trennung derselben).

$_c$Phosphorsaure Thonerde-Ammoniak ist als weisse Erde in einer vulcanischen Grotte auf Isle de Bourbon gefunden.

$_c$Phosphorsaure Thonerde-Lithion: $2(3LiO . {}_cPO_5) + Al_2O_3 . {}_cPO_5 + 30HO$. Zur Darstellung dieser Doppelverbindung wird reine, frisch gefällte und ausgewaschene phosphorsaure Thonerde in Kalilauge bis zur Sättigung gelöst und dann mit einer Auflösung von Chlorlithium gefällt. Der ausgewaschene und getrocknete Niederschlag ist ein weisses Pulver, welches nicht in Wasser, aber leicht in Säuren löslich ist und beim Erhitzen viel Wasser verliert.

Der natürlich vorkommende Amblygonit ist ein ähnliches Doppelsalz, in welchem ein Theil des Lithions durch Natron ersetzt ist, und welches überdies Fluoraluminium neben Fluorlithium und Natrium enthält, die Zusammensetzung dieses Minerals lässt sich, nach Berzelius, durch die Formel ausdrücken: $(2RO . 2\,{}_cPO_5 + 4RF) + 2(3Al_2O_3 . 2\,{}_cPO_5)$; oder nach Rammelsberg: $(5RO . 3\,{}_cPO_5 + 5Al_2O_3 . 3\,{}_cPO_5) + (RFl + Al_2F_3)$. Das R in der Formel bedeutet Natrium und Lithium.

$_c$Phosphorsaure Thonerde-Magnesia, theils Thonerde-Eisenoxydul ist im Lazulith enthalten (s. d. Artikel, Band IV. S. 784).

$_c$Phosphorsaure Thorerde. Der in Thorerdesalzen durch

phosphorsaure Alkalien bewirkte flockige Niederschlag ist nach dem Trocknen ein weisses Pulver, welches sich weder in Wasser noch in Phosphorsäure löst und selbst vor dem Löthrohr nur schwierig schmilzt.

$_c$Phosphorsaures Uranoxyd. Die Phosphorsäure verbindet sich in mehreren Verhältnissen mit Uranoxyd; diese Salze sind in der neuesten Zeit besonders von Werther untersucht und dargestellt. Das Uranoxyd (Ur_2O_3) verhält sich darin wie ein Metalloxyd von der Zusammensetzung RO. Das basische Salz $3 Ur_2O_3 . {}_cPO_5$ ist noch nicht dargestellt, wenigstens nicht in reinem Zustande; das Salz $\left\{ \begin{matrix} 2 Ur_2O_3 \\ HO \end{matrix} \right\} . {}_cPO_5$ ist das gewöhnliche, und bildet sich analog wie viele neutrale Salze $\left\{ \begin{matrix} 2 RO \\ HO \end{matrix} \right\} . {}_cPO_5$; das Salz $Ur_2O_3 . {}_cPO_5$ verhält sich durchaus wie ein saures Salz.

1) Basisches Salz mit phosphorsaurem Natron. Das reine basische Uransalz ist noch nicht dargestellt; in Verbindung mit Natronsalz wird es erhalten, wenn eine Lösung von salpetersaurem Uranoxyd mit basisch-phosphorsauren Natron ($3 NaO . {}_cPO_5$) gefällt wird, aber mit Vermeidung eines Ueberschusses des letzteren, welcher den anfangs entstandenen Niederschlag wieder lösen würde. Der Niederschlag enthält $5 (Ur_2O_3 + NaO) + 2 {}_cPO_5 + 3 HO$; er lässt sich demnach als ein Doppelsalz von phosphorsaurem Natron und Uranoxyd ansehen $= \left\{ \begin{matrix} 5 Ur_2O_3 \\ NaO \end{matrix} \right\} . 2 {}_cPO_5 + 3 HO$ oder $3 Ur_2O_3 . {}_cPO_5 + \left\{ \begin{matrix} 2 Ur_2O_3 \\ NaO \end{matrix} \right\} {}_cPO_5 + 3 HO$, oder, nach Werther, als eine Verbindung von phosphorsaurem Uranoxyd mit Uranoxyd-Natron $2 (2 Ur_2O_3 . {}_cPO_5) + NaO . Ur_2O_3 + 3 HO$.

Das Salz bildet ein dunkelgelbes zusammenbackendes Pulver, es ist unlöslich in Wasser, Essigsäure zersetzt es, und löst Uranoxyd und Natron auf.

2) Basisches und neutrales Salz: $3 Ur_2O_3 . {}_cPO_5 + \left\{ \begin{matrix} 2 Ur_2O_3 \\ HO \end{matrix} \right\} . {}_cPO_5 + HO$. Wird salpetersaures Uranoxyd mit dem gleichen Aequivalent des basisch-phosphorsauren Natrons ($3 NaO . {}_cPO_5$) gefällt, so ist der hellgelbe Niederschlag, wie es scheint, eine Verbindung von basischem und neutralem Salz.

3) Neutrales Salz. Die Verbindung von 1 Aeq. Säure mit 2 Aeq. Uranoxyd enthält, je nachdem sie auf verschiedene Weise dargestellt ist, verschiedene Mengen Krystallwasser, Werther hat mehrere Salze der Art untersucht; sie können durch Behandeln von Uranoxyd mit nicht überschüssiger Phosphorsäure oder durch Einwirkung der freien Säure auf essigsaures Uranoxyd, so wie durch Fällen des salpetersauren Uranoxyds mittelst phosphorsaurem Alkali erhalten werden.

a) $\left\{ \begin{matrix} 2 Ur_2O_3 \\ HO \end{matrix} \right\} . {}_cPO_5 + 8 HO$. Wird essigsaures Uranoxyd mit wässeriger Phosphorsäure versetzt, so lange sich noch ein Niederschlag bildet, so zeigt dieser nach dem Auswaschen eine krystallinische Beschaffenheit, seine Farbe ist ziemlich hell, doch etwas dunkler als die des Salzes mit 3 Aeq. Krystallwasser. Bei 60° C. verliert es schon 2 Aeq. Wasser und zeigt dann alle Eigenschaften des folgenden Salzes.

b) $\left\{\begin{matrix} 2\,Ur_2O_3 \\ HO \end{matrix}\right\} \cdot {}_cPO_5 + 6\,HO$. Dieses Salz wird durch Fällen von salpetersaurem Uranoxyd mit gewöhnlichem phosphorsaurem Natron erhalten. Der Niederschlag ist nach dem Auswaschen und Trocknen ein hellgelbes, wenig krystallinisches Pulver; dasselbe verliert bei 120⁰ C. 6 Aeq. Krystallwasser, das siebente Aequivalent geht erst beim Glühen fort.

c) $\left\{\begin{matrix} 2\,Ur_2O_3 \\ HO \end{matrix}\right\} \cdot {}_cPO_5 + 3\,HO$. Wird Uranoxyd mit hinreichend Phosphorsäure behandelt und dann mit Wasser ausgewaschen, so bleibt dieses Salz als ein hellgelbes amorphes Pulver zurück; bei 120⁰ bis 170⁰ C. verliert es 3 Aeq. Krystallwasser, beim Glühen geht das vierte Aeq. Wasser fort; es wird dabei dunkelgelb, nimmt aber beim Erkalten seine hellgelbe Farbe wieder an.

Das neutrale phosphorsaure Uranoxyd ist in Wasser und Essigsäure unlöslich, in Mineralsäuren und in überschüssigem kohlensaurem Ammoniak löslich.

4) Saures Salz: $\left.\begin{matrix} Ur_2O_3 \\ 2\,HO \end{matrix}\right\} \cdot {}_cPO_5 + 3\,HO$. Zur Darstellung dieses Salzes wird Uranoxyd mit wässeriger Phosphorsäure digerirt, und die Masse dann mit Wasser gekocht; aus der so erhaltenen gelben Flüssigkeit scheidet es sich beim Verdunsten der sauren Lösung über Schwefelsäure in citronengelben Krystallen aus, welche bei gelinder Wärme einen Theil des Wassers verlieren, und dadurch matt und hellgelb werden; erst in der Rothglühhitze geht das letzte Wasser fort, das trockene Salz ist dann selbst bei stärkerer Hitze nicht schmelzbar. Durch Einwirkung von Wasser, namentlich in der Wärme, wird ihm Säure entzogen, unter Zurücklassung von basischem Salz.

${}_c$Phosphorsaures Uranoxyd-Kalk oder Uranoxyd-Kupferoxyd. Diese Doppelsalze finden sich im Uranglimmer, dessen Zusammensetzung, nach Berzelius, durch die Formel $3\,RO \cdot {}_cPO_5 + 2\,(3\,Ur_2O_3 \cdot {}_cPO_5) + 24\,HO$ ausgedrückt wird; RO ist hierbei in dem Uranit, der einen Art des Uranglimmers Kalk CaO; in der anderen Art dem Chalkolith ist es Kupferoxyd CuO. Nimmt man in diesen Salzen das Uranoxyd als entsprechend einer Base von der Zusammensetzung RO, was seinem Verhalten durchaus entspricht, so ist die Formel:

des Uranits $= \left\{\begin{matrix} 2\,Ur_2O_3 \\ CaO \end{matrix}\right\} \cdot {}_cPO_5 + 8\,HO$,

des Chalkoliths $= \left\{\begin{matrix} 2\,Ur_2O_3 \\ CuO \end{matrix}\right\} \cdot {}_cPO_5 + 8\,HO$ (Mitscherlich. Werther).

Das phosphorsaure Uranoxyd-Kupferoxyd $\left\{\begin{matrix} 2\,Ur_2O_3 \\ CuO \end{matrix}\right\} \cdot {}_cPO_5 + 8\,HO$ lässt sich künstlich darstellen, wenn phosphorsaures Uranoxyd $\left(\left\{\begin{matrix} 2\,Ur_2O_3 \\ HO \end{matrix}\right\} \cdot {}_cPO_5 + 8\,HO\right)$ eine Zeit lang mit aufgelöstem basisch-essigsaurem Kupferoxyd gekocht, und der Rückstand, nachdem die überstehende Flüssigkeit abgegossen ist, mit Essigsäure digerirt und dann ausgewaschen wird. Das Doppelsalz ist ein grünliches Pulver, welches unter dem Mikroskop die unveränderten Krystalle des Uranoxydsalzes zeigt (Werther).

$_c$Phosphorsaures Uranoxydul: $\left\{ \begin{matrix} 2\,UrO \\ HO \end{matrix} \right\} . _cPO_5 + 2HO$. Wird phosphorsaures Natron tropfenweise zu gelöstem Uranchlorür gesetzt, so bildet sich ein grüner gelatinöser Niederschlag, der sich nicht im Wasser löst; frisch gefällt löst er sich in concentrirter Salzsäure, bei Zusatz von Wasser scheidet er sich wieder ab; getrocknet löst er sich nicht mehr in Säuren. Ammoniak wirkt kaum darauf ein, schmelzendes Kalihydrat entzieht ihm alle Phosphorsäure.

Phosphorsaures Vanadoxyd. Vanadoxyd löst sich mit blauer Farbe in wässeriger Phosphorsäure; wird die Lösung unter 50° C. abgedampft, so bilden sich kleine blaue Krystalle, welche sich von der farblosen, aus freier Phosphorsäure bestehenden Mutterlauge durch Abgiessen leicht trennen lassen; durch Abwaschen mit Alkohol werden sie gereinigt. Das Salz löst sich leicht in Wasser, es zerfliesst schon an der Luft, in Weingeist ist es unlöslich. Beim Erhitzen der Krystalle geht Wasser fort, wobei das trockene Salz als eine schwammige, lockere, dem gebrannten Alaun ähnliche Masse zurückbleibt; bis zum Weissglühen erhitzt, sintert es zu einer schwarzen, nicht mehr in Wasser löslichen Substanz zusammen.

Wird die concentrirte wässerige Lösung der blauen Krystalle mit absolutem Alkohol versetzt, so scheidet sich ein gallertartiger graublauer, nach dem Trocknen fast weisser Niederschlag von basischem Salz ab, welches an der Luft nicht zerfliesst und in Wasser sich nur theilweise löst.

$_c$Phosphorsaure Vanadsäure. Beide Säuren vereinigen sich, wie es scheint, in mehreren Verhältnissen.

Vanadsäure löst sich mit rother Farbe in wässeriger Phosphorsäure; beim Abdampfen der Lösung wird eine rothe, zerfliessliche Salzmasse erhalten.

Phosphorsaures Vanadoxyd bildet beim Erhitzen mit hinreichend Salpetersäure eine rothe Lösung, aus welcher beim Abdampfen sich eine aus feinen Krystallkörnern bestehende Krystallrinde von citronengelber Farbe ausscheidet; die Masse löst sich mit gelber Farbe in Wasser. In der Wärme verlieren die Krystalle Wasser und werden hellgelb.

$_c$Phosphorsaure Vanadinsäure und Kieselsäure. Diese Verbindung enthält, nach Berzelius, $SiO_3 . VaO_3 . _cPO_5 + 3HO$; sie wurde bei Behandlung von Taberger Eisenfrischschlacken erhalten; sie kann dargestellt werden durch Auflösen von kieselsaurem, vanadinsaurem und phosphorsaurem Natron in Salpetersäure, Eindampfen der Lösung, bis die Masse breiartig ist, und Abwaschen des citronengelben Breies mit kaltem Wasser. Die Verbindung bleibt in perlglänzenden Schuppen zurück, welche beim Erhitzen unter Wasserverlust sich strohgelb färben. Die Schuppen lösen sich ziemlich leicht in Wasser, beim Abdampfen krystallisiren sie unverändert; durch Untersalpetersäure und andere reducirende Stoffe wird die Lösung grün gefärbt; durch kohlensaures Ammoniak wird Kieselsäuregallerte gefällt.

Phosphorsäure-Vanadinsäure-Natron. Eine Lösung von phosphorsaurem Vanadinoxyd und phosphorsaurem Natron in Salpetersäure entfärbt sich beim Abdampfen und scheidet gelbe Krystallkörner ab; diese lösen sich langsam und mit gelber Farbe in Wasser; beim

Abdampfen der Lösung trocknet sie zu einer gelben firnissartigen Masse ein.

$_c$Phosphorsaures Wismuthoxyd. Wird frisch gefälltes Wismuthoxyd mit wässeriger Phosphorsäure digerirt, so bleibt nach dem Filtriren ein weisses unlösliches Pulver zurück; und beim Abdampfen des Filtrats wird ein Salz in Krystallen erhalten. Beide Verbindungen sind nicht näher untersucht; das unlösliche Pulver schmilzt vor dem Löthrohr zu einem undurchsichtigen weissen Glase.

Wird krystallisirtes salpetersaures Wismuthoxyd mit phosphorsaurem Natron digerirt, so bildet sich, nach Kühn, ein basisches Salz $BiO_3 \cdot {}_cPO_5 + 3HO$.

$_c$Phosphorsaure Yttererde wird als gelatinöser Niederschlag erhalten, wenn eine Phosphorsäure haltende Lösung von Yttererdesalz mit Ammoniak gefällt wird.

Dasselbe Salz, $3YO \cdot {}_cPO_5$, findet sich in braunen, schwach fettglänzenden Krystallen als Ytterspath und Yttrophosphat in Norwegen und Schweden.

$_c$Phosphorsaures Zinkoxyd: $3ZnO \cdot {}_cPO_5 + 2HO$. Wird schwefelsaures Zinkoxyd mit gewöhnlichem phosphorsaurem Natron gefällt, so scheidet sich das basische Salz als ein weisser Niederschlag ab, während die überstehende Flüssigkeit sauer ist; waren die Salzlösungen kalt, so ist das Präcipitat anfangs gelatinös, beim längeren Stehen in der Flüssigkeit wird es krystallinisch. Werden die Lösungen heiss gefällt, so bildet sich sogleich ein krystallinischer Niederschlag. Das weisse Salz ist unlöslich in Wasser, es löst sich aber in Säuren und in reinem wie in kohlensaurem Ammoniak vollständig, weniger leicht in anderen Ammoniaksalzen.

b) Basisches Salz mit 6 Aeq. Wasser, $3ZnO \cdot {}_cPO_5 + 6HO$, scheidet sich beim Zersetzen des sauren Zinksalzes mit absolutem Alkohol in grossen flachen Prismen oder Blättchen ab (Reynoso).

2) Neutrales Salz: $\left\{\begin{matrix} 2ZnO \\ HO \end{matrix}\right\} \cdot {}_cPO_5 + 2HO$. Dieses neutrale Salz entsteht durch Fällung bei Ueberschuss des Zinkoxydsalzes. Zu seiner Darstellung löst man 3 Thle. krystallisirtes schwefelsaures Zinkoxyd in 32 Thln. Wasser, und fällt es mit einer Lösung von 4 Thln. krystallisirtem phosphorsauren Natron in 32 Thln. Wasser. Das phosphorsaure Zinkoxyd scheidet sich hier in glänzenden Blättchen ab; diese sind in Wasser unlöslich, beim Erhitzen auf 200° bis 220° C. verlieren sie 2 Aeq. Wasser, beim Glühen geht das basische Wasser fort.

3) Saures Salz. Zinkoxyd oder kohlensaures Zinkoxyd in überschüssiger wässeriger Phosphorsäure gelöst, giebt beim Abdampfen eine gummiartige Masse, die durch Alkohol in neutrales Salz und freie Säure zersetzt wird, und vor dem Löthrohr zu einem durchsichtigen Glase schmilzt.

$_c$Phosphorsaures Zinkoxyd-Ammoniak: $3(ZnO, NH_4O)$ $_cPO_5 + 2HO$. Wird eine Lösung von Zinkvitriol oder Zinkchlorid mit phosphorsaurem Ammoniak gefällt, welches mit freiem Ammoniak versetzt ist, so bildet sich ein weisser, voluminöser flockiger, Niederschlag, der beim Digeriren in der Flüssigkeit, wenn das freie Ammoniak entwichen ist, krystallinisch wird. Das trockene Salz ist ein weis-

ses Pulver, es löst sich nicht in Wasser, aber in Säuren wie in Ammoniak, und in reinem Kali oder Natron.

$_c$Phosphorsaures Zinnoxydul: $3\,SnO\,.\,_cPO_5$ (Kühn). Beim Fällen von Zinnchlorür mit phosphorsaurem Natron bildet sich ein weisser Niederschlag, der nach dem Trocknen nicht in Wasser, aber leicht in Säuren löslich ist, und vor dem Löthrohr zu einer glasigen Masse schmilzt.

$_c$Phosphorsaure Zirkonerde: $2\,Zr_2O_3\,.\,_cPO_5$ (Hermann). Die aufgelösten Zirkonerdesalze werden durch freie Phosphorsäure, wie durch phosphorsaure Alkalien gefällt; im ersten Fall bleibt ein kleiner Theil des Salzes in Lösung; durch Zusatz von Ammoniak wird es abgeschieden. Die gefällte phosphorsaure Zirkonerde ist eine schleimige, durchscheinende, dem Thonerdehydrat ähnliche Masse, die nach dem Austrocknen auch durchscheinend bleibt. Das Salz ist unlöslich in Wasser, etwas löslich in freier Phosphorsäure.

Zweibasische Phosphorsäure [1]).

Syn. $_b$Phosphorsäure, zweibasisch Phosphorsäurehydrat. Pyro- oder Paraphosphorsäure, zweibasisches phosphorsaures Wasser.

Die zweibasische oder $_b$Phosphorsäure bildet sich beim Erhitzen von dreibasischem Phosphorsäurehydrat, sowie andererseits neben dreibasischer Phosphorsäure beim Zerfliessen von glasiger Phosphorsäure (Peligot), und beim Zusammenbringen von gewöhnlicher dreibasischer Phosphorsäure mit den nöthigen Mengen wasserfreier Säure (Fleitmann und Henneberg). Sie entsteht beim Glühen der neutralen $_c$phosphorsauren Salze $\left(\begin{matrix}2\,RO\\ HO\end{matrix}\right\}\,.\,_cPO_5\Big)$, welche neben 2 Aeq. nicht flüchtigem Metalloxyd 1 Aeq. flüchtige Base, Wasser oder Ammoniak enthalten. In den auf diese Weise dargestellten zweibasischen Salzen ($2\,RO\,.\,PO_5$) bemerkte Clark zuerst die Gegenwart einer in ihren Reactionen von der gewöhnlichen Phosphorsäure sich unterscheidenden Säure, welche den Namen Pyrophosphorsäure erhielt. Die freie Säure ist $2\,HO\,.\,_bPO_5$, oder, nach Fleitmann und Henneberg, vielleicht richtiger $6\,HO\,.\,3\,PO_5$. Das mit dem basischen Wasser verbundene Radical ist danach isomer oder vielleicht polymer mit dem Radikal der $_c$Phosphorsäure.

Die Pyrophosphorsäure wird am reinsten durch Glühen der neutralen $_c$phosphorsauren Salze mit 1 Aeq. Wasser $\left(\begin{matrix}2\,RO\\ HO\end{matrix}\right\}\,.\,_cPO_5\Big)$ und Zer-

[1]) Literatur: Schwarzenberg, Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. LXV, S. 133. — Pharm. Centralbl. 1848, S. 209. — Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLVI, S. 247. — Journ. de pharm. [3] XIII, p. 311. — Jahresber. von Liebig u. Kopp 1847 u. 1848, S. 345. — Persoz, Annal. de chim. et de phys. [3] XX, p. 315. — Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXV, S. 163. — Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLI, S. 353. — Pharm. Centralbl. 1847, S. 609. — Jahresber. von Liebig u. Kopp 1847 u. 1848, S. 352. — H. Rose: Annal. d. Phys. u. Chem. Bd. LXXVI, S. 13. — Bericht der Berl. Akad., November 1848, S. 409. — Pharmac. Centralbl. 1849, S. 115. — Jahresber. von Liebig u. Kopp 1847 u. 1848, S. 351. — Baer, Ann. d. Phys. u. Chem. Bd. LXXV, S. 152. — Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVIII, S. 255. — Pharmac. Centralbl. 1849, S. 117. — Jahresber. von Liebig u. Kopp 1847 u. 1848, S. 348. — Fleitmann u. Henneberg, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXV, S. 387. — Pharm. Centralbl. 1848, S. 452. — Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1847 u. 1848, S. 354.

setzung des entstandenen $_b$phosphorsauren Salzes mittelst Säure erhalten. Gewöhnliches neutrales $_c$phosphorsaures Natron wird geglüht, das Salz nach dem Auflösen in Wasser mit essigsaurem Bleioxyd gefällt, der ausgewaschene Niederschlag im Wasser vertheilt, und durch Schwefelwasserstoff zersetzt; die Flüssigkeit bleibt dann, ohne sie zu erwärmen, 24 Stunden in einer flachen Schale an offener Luft zum Entweichen des Schwefelwasserstoffs stehen, und wird darauf filtrirt.

Die Zersetzung grösserer Mengen von pyrophosphorsaurem Bleioxyd mit Schwefelwasserstoff erfordert mehrere Tage; dennoch ist dies der einzige Weg zur Darstellung von ganz reiner Säure; die Zersetzung des Bleisalzes mit Schwefelsäure ist allerdings rascher und auch vollständig bei einem geringen Ueberschuss von Schwefelsäure, der durch Barytwasser fortgenommmen werden muss; wird hierbei aber zu viel Baryt hinzugefügt, so bildet sich $_b$phosphorsaurer Baryt, welcher in der freien Säure gelöst bleibt; bleibt dagegen etwas freie Schwefelsäure in der Flüssigkeit, so ist die Pyrophosphorsäure bei gewöhnlicher Temperatur schon nach 24 Stunden fast vollständig in gewöhnliche dreibasische Phosphorsäure verwandelt.

Auch durch Zersetzung des $_b$phosphorsauren Silberoxyds mit der nöthigen Menge von Chlorwasserstoffsäure, unter Vermeidung eines Ueberschusses, wird die Pyrophosphorsäure dargestellt.

Wird das Hydrat der dreibasischen Phosphorsäure in einer Platinschale einige Zeit auf 213° C. erhitzt, so geht etwa $^2/_3$ Aeq. Wasser fort, und der Rückstand enthält zweibasische und dreibasische Phosphorsäure; wird stärker erhitzt, so fängt schon die Bildung von einbasischer Phosphorsäure an, ehe noch alle dreibasische Säure zersetzt ist; es ist daher nicht möglich, auf diesem Wege reine Pyrophosphorsäure zu erhalten (Graham).

Das Hydrat der zweibasischen Säure ist für sich kaum bekannt; durch Zerfliessen von glasiger Phosphorsäure ist sie von Péligot als eine undurchsichtige, dem Krümelzucker ähnliche Krystallmasse erhalten; die durch Schmelzen dargestellte $_b$Phosphorsäure ist ein halbweiches Glas. Gewöhnlich wird die reine Säure nur im verdünnten Zustande erhalten; diese Lösung hält sich bei gewöhnlicher Temperatur sehr lange Zeit durchaus unverändert; beim Erwärmen bildet sich bald die dreibasische Phosphorsäure. Bei Gegenwart von Säuren, Salpetersäure, Salzsäure und Schwefelsäure, Essigsäure, und auch durch $_c$Phosphorsäure selbst geht die Umwandlung schon in der Kälte vor sich, rascher beim Erwärmen; je concentrirter die Säuren sind, desto schneller verwandeln sie die zweibasische in dreibasische Säure, am schnellsten und vollständigsten bewirkt daher concentrirte Schwefelsäure diese Umsetzung (Weber).

Durch überschüssige Alkalien wird die $_b$Phosphorsäure erst beim Eindampfen zur Trockne und Erhitzen der Masse bis zum Schmelzen vollständig in $_c$Phosphorsäure übergeführt.

Die zweibasische Phosphorsäure unterscheidet sich durch viele Reactionen wesentlich von der dreibasischen Säure. Die freie Pyrophosphorsäure fällt das salpetersaure Silberoxyd erst bei Zusatz von Ammoniak, und der Niederschlag ist weiss; sie giebt mit essigsaurem Silberoxyd einen in überschüssiger $_b$Phosphorsäure löslichen Niederschlag; sie fällt eine mit Salmiak und freiem Ammoniak versetzte Lösung von Magnesiasalz nicht, oder es entsteht ein schwacher Nieder-

schlag, der sich auf Zusatz von vielem Wasser löst. Wird Chlorbarium mit freier ${}_bPhosphorsäure$ versetzt, so zeigt sich keine, oder nur eine schwache Trübung, welche durch Zusatz von Ammoniak nicht vermehrt wird. Kalkwasser giebt, mit freier Säure versetzt, einen Niederschlag, der sich in überschüssiger Pyrophosphorsäure wieder löst, aus dieser Lösung durch Zusatz von Ammoniak aber nicht wieder abgeschieden wird.

In Chlorcalciumlösung bringt die freie Säure auch nach längerem Stehen keinen Niedersbhlag hervor, bei Zusatz von Ammoniak zeigt sich eine nicht sehr starke Fällung.

Wird die Pyrophosphorsäure mit überschüssiger Salpetersäure und molybdänsaurem Ammoniak versetzt, so stellt sich die gelbe Färbung oder der Niederschlag erst in dem Maasse ein, als die Salpetersäure die zweibasische in dreibasische Phosphorsäure umwandelt.

Diese Reactionen lassen die zweibasische leicht von der dreibasischen Phosphorsäure unterscheiden. Dadurch dass die freie Pyrophosphorsäure für sich, sowie ihre Salze nach Zusatz von Essigsäure, Eiweiss nicht fällen, unterscheidet sie sich von der einbasischen Säure.

Die Pyrophosphorsäure lässt sich aus ihren neutralen Lösungen durch gelösten Eisenalaun vollständig fällen; wird in dem ausgewaschenen Niederschlag ($2\,Fe_2O_3 \,.\, 3\,{}_bPO_5$) der Gehalt an Eisen bestimmt, so ergiebt sich daraus die Menge der ${}_b$Phosphorsäure (Raewsky). Sicherer ist es, die ${}_b$Phosphorsäure zuerst durch Erhitzen mit Säuren oder mit überschüssigem Alkali in dreibasische Säure umzuwandeln, und diese nach der gewöhnlichen Weise zu bestimmen.

Zweibasisch-phosphorsaure, pyro- oder paraphosphorsaure Salze. Das neutrale pyrophosphorsaure Natron ward zuerst von Clark als eine von neutralem ${}_c$phosphorsaurem Salz verschiedene Verbindung erkannt. Die Salze der zweibasischen Phosphorsäure sind später zum Theil von Graham, dann besonders von Schwarzenberg dargestellt und untersucht; Persoz, Fleitmann und Henneberg haben Doppelsalze dieser Säure dargestellt. Pyrophosphorsaure Salze sind bis jetzt nicht in der Natur gefunden, Persoz ist der Ansicht, dass sie vielleicht bis jetzt nur übersehen wurden, weil sie noch nicht hinlänglich bekannt sind.

Die zweibasische Phosphorsäure bildet zwei Reihen Salze; die neutralen Salze enthalten zwei Aeq. Metalloxyd und sind nach dem Erhitzen wasserfrei: $2\,RO \,.\, {}_bPO_5$. Die sauren ${}_b$phosphorsauren Salze enthalten noch 1 Aeq. basisches Wasser, $\left.\begin{matrix}RO\\HO\end{matrix}\right\} . {}_bPO_5$. Von den Sesquioxyden der Metalloxyde R_2O_3 verbinden sich 2 Aeq. mit 3 Aeq. Säure zu neutralen Salzen. Nach Fleitmann und Henneberg sind die neutralen Salze $6\,RO \,.\, 3\,{}_bPO_5$; die sauren Salze $\left.\begin{matrix}3\,RO\\3\,HO\end{matrix}\right\} . 3\,{}_bPO_5$. Die Pyrophosphorsäure verbindet sich unmittelbar mit den Basen und zersetzt leicht die kohlensauren Salze. Ihre Salze lassen sich direct aus den ${}_c$phosphorsauren Salzen, welche neben 2 oder 1 Aeq. nicht flüchtigem Metalloxyd 1 oder 2 Aeq. Wasser oder Ammoniak enthalten, durch Austreiben von 1 Aeq. Wasser bei höherer Temperatur darstellen. Die neutralen ${}_b$phosphorsauren Salze ($2\,RO . {}_bPO_5$) bilden sich selbst bei dem heftigsten Glühen der neutralen dreibasischen Salze $\left.\begin{matrix}2\,RO\\HO\end{matrix}\right\} . {}_cPO_5$; die sauren ${}_b$phos-

phorsauren Salze $\left(\begin{matrix}RO\\HO\end{matrix}\right\}.{}_bPO_5\Big)$ entstehen durch nicht zu heftiges Glühen der sauren $_c$phosphorsauren Salze $\left.\begin{matrix}RO\\2\,HO\end{matrix}\right\}.{}_cPO_5$.

Auch beim Zusammenschmelzen von basischem $_c$phosphorsauren Salz ($3\,RO\,.\,{}_cPO_5$) mit einbasischem Salz ($RO\,.\,{}_aPO_5$) wird neutrales $_b$phosphorsaures Salz erhalten.

Die $_b$phosphorsauren Alkalien sind in Wasser löslich, sie werden leicht durch Erhitzen der entsprechenden $_c$phosphorsauren Alkalien erhalten, und unterscheiden sich von den letzteren dadurch, dass sie die löslichen Silbersalze weiss fällen, und dass bei Anwendung von neutralem $_b$phosphorsaurem Natron die überstehende Flüssigkeit nach der Fällung auch noch neutral ist. Eine Lösung von $_b$phosphorsaurem Alkali, welche auch $_c$phosphorsaures Salz enthält, giebt mit salpetersaurem Silberoxyd zuerst einen gelblichen Niederschlag von gelbem basisch $_c$phosphorsaurem Silberoxyd, erst bei weiterem Zusatz schlägt sich weisses neutrales $_b$phosphorsaures Silber nieder.

Die Verbindungen der $_b$Phosphorsäure mit den Erdalkalien, den Erden und den schweren Metalloxyden sind sehr wenig oder nicht in Wasser löslich; sie werden daher leicht durch Fällen der betreffenden löslichen schwefelsauren oder salpetersauren Salze oder der Chloride mit den pyrophosphorsauren Alkalien erhalten; sie lösen sich leicht in Säuren, Salpetersäure, Salzsäure u. s. w., zum Theil auch in freier $_b$Phosphorsäure, in Essigsäure und in schwefliger Säure. Wird neutrales pyrophosphorsaures Natron in so viel Wasser gelöst, dass 10000 Thle. Lösung 1 Thl. Säure enthalten, so zeigt sich auf Zusatz von Baryt- oder Kalkwasser, oder salpetersaurem Baryt, Kalk oder Silber noch eine deutliche Trübung, die selbst bei der doppelten Verdünnung noch merkbar ist, bei der vierfachen Verdünnung zeigt sie sich erst nach einiger Zeit; bei 80000 Thln. Wasser zeigt Kalk keine Reaction mehr, das Baryt- und Silbersalz zeigt selbst bei 160000 Thln. Wasser noch ein schwaches Opalisiren.

Die meisten der in Wasser unlöslichen pyrophosphorsauren Salze sind in pyrophosphorsaurem Alkali löslich, damit meist sehr leicht lösliche, zum Theil krystallisirbare Doppelsalze bildend; manche der Doppelsalze sind aber auch sehr unbeständig und existiren nur in Auflösungen.

Die Salze folgender Oxyde werden von $_b$phosphorsaurem Alkali gefällt, der Niederschlag löst sich aber in einem Ueberschuss des alkalischen Salzes, indem sich ein lösliches Doppelsalz bildet: Beryllerde, Bleioxyd, Ceroxyde, Chromoxyd, Eisenoxyde, Goldoxyd, Kadmiumoxyd, Kobaltoxydul, Kupferoxyd, Magnesia, Manganoxydul, Nickeloxydul, Palladiumoxyde, Quecksilberoxyde, Thonerde, Uranoxyd, Wismuthoxyd, Yttererde, Zinkoxyd und die Zinnoxyde (Persoz). Die Salze von Baryt, Strontian und Kalk werden durch $_b$phosphorsaures Alkali gefällt, ein Ueberschuss des letzteren löst den Niederschlag nicht auf, dieser enthält aber dann neben $_b$phosphorsaurem Erdalkali noch Alkalisalz, welches sich ihm durch Auswaschen mit reinem oder ammoniakalischem Wasser nicht entziehen lässt (Baer). Die Verbindungsverhältnisse zwischen dem Erdalkali- und dem Alkalisalz sind nun nicht sehr einfach, wahrscheinlich weil $_b$phosphorsaures Erdalkali dem eigentlichen Doppelsalz beigemengt ist, indem beim Auswaschen ein Theil des letz-

teren durch Auflösen von Alkalisalz zersetzt ward. Die löslichen Doppelsalze lassen sich auf zweierlei Weise darstellen. Man kocht den durch Fällen von Metallsalz mit pyrophosphorsaurem Natron erhaltenen Niederschlag nach dem Auswaschen mit gelöstem $_b$phosphorsauren Natron, indem man hierbei einen Ueberschuss der zu lösenden Verbindung anwendet; das von dem ungelösten Antheil Abfiltrirte wird dann mit Alkohol versetzt, wobei sich das Doppelsalz ausscheidet (Fleitmann und Henneberg).

Wird ein lösliches schwefelsaures Metalloxyd oder Metallchlorid nach und nach mit $_b$phosphorsaurem Kali oder Natron versetzt, bis der anfangs entstandene Niederschlag in dem Ueberschuss des Alkalisalzes sich vollkommen gelöst hat, so krystallisirt beim Abdampfen der Lösung, wenn schwefelsaures Metalloxyd oder Metallchlorid mit Natronsalz gefällt ward, zuerst das überschüssige $_b$phosphorsaure Natron, dann schwefelsaures Natron oder Chlornatrium und zuletzt das Doppelsalz. Bei Anwendung von $_b$phosphorsaurem Kali zum Fällen krystallisirt zuerst schwefelsaures Kali und Chlorkalium und dann das Doppelsalz, während das überschüssige $_b$phosphorsaure Kali in der Mutterlauge bleibt (Persoz).

In diesen $_b$phosphorsauren Doppelsalzen zeigen manche Metalloxyde sonst für sie charakteristische Reactionen nicht oder unvollständig, so wird aus dem Kupferdoppelsalz das Kupfer durch Zink oder Eisen erst nach einiger Zeit und nur in geringer Menge abgeschieden; das Eisenoxyddoppelsalz hat nicht den Geschmack der Eisensalze und wird nicht durch Schwefelwasserstoff angezeigt, und, nach Persoz, auch nicht durch Schwefelammonium wie sonst gefällt, nach Rose bildet Schwefelammonium sogleich unlösliches Schwefeleisen. Persoz betrachtet diese Doppelsalze deshalb als eigentliche Salze, in welchen das $_b$phosphorsaure Alkali die Base, das andere elektronegative Pyrophosphat die Säure ist; die Metalloxyde, Eisen-, Kupferoxyd u. s. w. sind hier also in dem negativen Theil des Salzes enthalten, während sie sonst den positiven Bestandtheil, die Base bilden (Persoz). Wenn dies auch bei den gewöhnlichen Salzen von Kupfer, Eisen u. s. w. der Fall ist, so ist dagegen z. B. das Eisen in den eisensauren, das Gold in den goldsauren Salzen u. s. w., doch auch in der negativen Säure enthalten. Da überdies das Verhalten der Doppelsalze gegen verschiedene Reagentien noch nicht genau untersucht ist, indem z. B. über das Verhalten des Eisensalzes gegen Schwefelammonium die Angaben von Rose und von Persoz sich widersprechen, so verdient dies vor Allem weitere Untersuchung.

Viele Metalloxyde lassen sich in Form von löslichem $_b$phosphorsaurem Doppelsalz besonders zweckmässig anwenden; das Eisen- und das Kupferdoppelsalz wird besonders in der Färberei und in der Druckerei vielfach angewendet, ebenso liessen sich die Doppelsalze von Zinnoxyd und Zinnoxydul benutzen; das Eisensalz wäre vielleicht sehr geeignet für therapeutische Zwecke (Persoz); das Goldoxyddoppelsalz ist zur galvanischen Vergoldung verwendet.

Das $_b$phosphorsaure Kobaltoxydul-Ammoniak ist sehr leicht löslich, während das entsprechende Nickeloxydulsalz beim Abdampfen leicht und vollständig krystallisirt, so dass beide Metalle sich dadurch trennen lassen (Persoz).

Die neutralen pyrophosphorsauren Salze werden durch Glühen

nicht zersetzt, wenn sie 2 Aeq. nicht flüchtiges Metalloxyd enthalten; enthalten sie 1 Aeq. flüchtiges Metalloxyd, so werden sie wie die sauren $_b$phosphorsauren Salze mit 1 Aeq. nicht flüchtiger Base, durch Erhitzen in einbasisch-phosphorsaure Salze verwandelt.

Wasser zersetzt die zweibasisch-phosphorsauren Salze noch nicht bei 100° C.; bei höherer Temperatur wirkt es zersetzend ein. Wird neutrales $_b$phosphorsaures Alkali in zugeschmolzenen Glasröhren mit Wasser auf 280° C. erhitzt, so bildet sich unter Aufnahme von basischem Wasser neutrales $_c$phosphorsaures Alkali:

$$2\,KO\,.\,{}_bPO_5 + HO = \left.\begin{matrix}2\,KO\\ HO\end{matrix}\right\}\,.\,{}_cPO_5.$$

Werden die neutralen pyrophosphorsauren Salze von Kadmium, Kobalt, Nickel, Silber oder Zink in ähnlicher Weise mit Wasser auf 280° C. erhitzt, so bildet sich ein unlösliches basisches $_c$phosphorsaures Salz, welches sich häufig krystallinisch abscheidet, und ein lösliches saures Salz: $2\,(2\,RO\,.\,{}_bPO_5) + 2\,HO = 3\,RO\,.\,{}_cPO_5$ und $\left.\begin{matrix}RO\\ 2\,HO\end{matrix}\right\}\,.\,{}_cPO_5$.
Die pyrophosphorsauren Salze von Blei, Eisen und Kupfer zerfallen in gleicher Weise; das entstandene saure Phosphat zerfällt aber unvollständig weiter in basisches Salz und freie $_c$Phosphorsäure, welche einen Theil des basischen Salzes in der Lösung zurückhält:

$$3\left(\left.\begin{matrix}RO\\ 2\,HO\end{matrix}\right\}\,.\,{}_cPO_5\right) \doteq 3\,RO\,.\,{}_cPO_5 \text{ und } 2\,(3\,HO\,.\,PO_5).$$

Die $_b$phosphorsauren Salze von Kalk und Uran werden durch die Einwirkung von Wasser bei 280° C. vollständig in basisches $_c$phosphorsaures Salz und in freie $_c$Phosphorsäure zerlegt (Reynoso).

$$3\,(2\,RO\,.\,{}_bPO_5) + 3\,HO = 2\,(3\,RO\,.\,PO_5) + 3\,HO\,.\,PO_5.$$

Die stärkeren Säuren, wie Schwefelsäure, zersetzen die gelösten $_b$phosphorsauren Salze; beim Erhitzen der Lösungen bildet sich dreibasische Phosphorsäure.

Die pyrophosphorsauren Salze werden durch Zusammenschmelzen mit überschüssigem reinem oder kohlensaurem Alkali in basisch $_c$phosphorsaure Salze verwandelt; bei den Salzen der Erdalkalien findet diese Umwandlung schwierig statt, ihre pyrophosphorsauren Salze werden beim Erhitzen, besonders mit kohlensaurem Alkali unvollständig zersetzt; bei der $_b$phosphorsauren Magnesia ist die Zersetzung bei nicht sehr hoher Schmelzhitze vollständig zu erreichen; der pyrophosphorsaure Baryt und Strontian erfordern dazu eine sehr hohe Temperatur; das Kalksalz wird durch Schmelzen mit überschüssigem kohlensaurem Alkali nicht vollständig zersetzt, und es bleibt deshalb ein Theil des Kalksalzes als pyrophosphorsaures Salz zurück.

$_b$Phosphorsaures Aethyloxyd, neutrales: $2\,C_4H_5O\,.\,{}_bPO_5$. Diese Verbindung ist zuerst von Moschnin dargestellt und von de Clermont untersucht. Wird trockenes pyrophosphorsaures Silberoxyd im Ueberschuss mit reinem Jodäthyl zusammengebracht, so erhitzt sich das Gemenge, bräunt sich und ballt zusammen; es wird dann in einer zugeschmolzenen Glasröhre auf 100° C. erhitzt; nach beendigter Reaction wird die Masse mit Aether behandelt, die Lösung vom Jodsilber abfiltrirt, und das Filtrat destillirt, um den Schwefeläther zu verjagen; der Rückstand wird in einem Luftstrom von 150° C. von allem Aether oder Jodäthyl befreit, und darauf im Vacuum bei 140° C. getrocknet.

Das Product ist eine harzige Flüssigkeit von 1,172 specif. Ge-

wicht bei 17° C.; sie hat einen brennenden Geschmack und eigenthümlichen Geruch, ist in Wasser, in Alkohol und in Aether löslich, brennt mit weisslicher Flamme unter Ausstossung eines dicken weissen Rauchs; an der Luft absorbirt sie Feuchtigkeit (in wenigen Tagen etwa 14 Proc.) und wird sauer (ob sich Biätherphosphorsäure bildet, scheint nicht untersucht zu seyn). Der Aether löst ein wenig Jodsilber, welches sich nach einiger Zeit krystallinisch abscheidet; durch Einwirkung von reinem Kali wird er zersetzt, indem sich ein zerfliessliches Salz bildet, wahrscheinlich biätherphosphorsaures Kali.

$_b$Phosphorsaures Ammoniak. 1) Neutrales Salz: $2NH_4O . {}_bPO_5$. Wird wässerige Pyrophosphorsäure mit Ammoniak übersättigt und Alkohol zugesetzt, so trübt sich die Lösung, und nach 24 Stunden hat sich das neutrale Salz an den Wänden des Glases in kleinen zu Blättchen vereinigten Krystallnadeln ausgeschieden. Dasselbe ist leicht in Wasser löslich; seine Lösung reagirt alkalisch; beim Erhitzen derselben entweicht etwas Ammoniak, und es bildet sich saures $_b$phosphorsaures Salz, aber es entsteht kein $_c$phosphorsaures Salz; wird dagegen die Lösung mit überschüssigem Ammoniak versetzt und gekocht, so bildet sich basisches $_c$phosphorsaures Salz (Schwarzenberg).

2) Saures Salz: $\left.\begin{matrix} NH_4O \\ HO \end{matrix}\right\} . {}_bPO_5$. Dieses Salz bildet sich beim Kochen der Lösung des neutralen Salzes; um es krystallisirt zu erhalten, wird das neutrale Salz, in Essigsäure gelöst, mit Alkohol versetzt; der sich abscheidende dicke Syrup verwandelt sich in kurzer Zeit in perlmutterglänzende Krystallschuppen des sauren Salzes, welche durch Abwaschen mit Alkohol gereinigt werden. Das Salz löst sich leicht in Wasser, die saure Lösung verändert sich beim Kochen nicht (Schwarzenberg).

$_b$Phosphorsaurer Baryt: $2BaO . {}_bPO_5 + HO$ (bei 100° C. getrocknet nach Schwarzenberg, oder $+ 2HO$ nach Gerhardt). Die freie Säure fällt das Barytwasser, aber nicht die Barytsalze, welche durch $_b$phosphorsaures Natron gefällt werden; es ist, so dargestellt, ein weisses amorphes Pulver, welches sich ein wenig in Wasser löst, in viel freier Pyrophosphorsäure und auch in wässeriger schwefliger Säure, leichter in Salzsäure oder Salpetersäure löslich ist; in Essigsäure oder in Salmiak haltendem Wasser ist es nicht merkbar löslich, so wie auch nicht in überschüssigem $_b$phosphorsauren Natron, von dem es aber etwas aufnimmt (s. $_b$phosphorsaures Natron-Baryt).

$_b$Phosphorsaures Bleioxyd: $2PbO . {}_bPO_5 + HO$ (bei 100° C. getrocknet). Wird überschüssiges salpetersaures Bleioxyd mit $_b$phosphorsaurem Natron niedergeschlagen, so fällt reines neutrales $_b$phosphorsaures Bleioxyd als ein weisses voluminöses Pulver nieder, es ist unlöslich in Wasser, in Essigsäure, in schwefliger Säure und in Ammoniak, es löst sich in Salpetersäure und in reinem Kali (Schwarzenberg).

Wird zum Fällen des Bleisalzes etwas überschüssiges $_b$phosphorsaures Natron genommen, so enthält der Niederschlag wechselnde Mengen von Alkali; bei einem grösseren Ueberschuss von pyrophosphorsaurem Alkali löst sich der Niederschlag.

$_b$Phosphorsaures Chromoxyd, neutrales: $2Cr_2O_3 . 3{}_bPO_5 + 7HO$ (bei 130° C. getrocknet). Eine Lösung von Chromalaun mit

pyrophosphorsaurem Natron kalt gefällt, giebt einen schmutzig rothen Niederschlag; aus der kochenden Salzlösung gefällt, ist er hellgrün. Das Salz ist unlöslich in Wasser, löslich in schwefliger Säure und in anderen Mineralsäuren, in reinem Kali und in überschüssigem ^{b}phosphorsaurem Natron. Der bei 130° C. getrocknete Niederschlag enthält noch 7 Aeq. Wasser, er ist dunkler als das lufttrockene Salz, wird aber beim Glühen wieder heller (Schwarzenberg).

$_{b}$Phosphorsaures Eisenoxyd, neutrales: $2 Fe_2 O_3 . 3 {}_{b}PO_5 + 9 HO$ (bei 110° C. getrocknet). Wird eine Lösung von Eisenchlorid, welche freie Salzsäure enthält, mit $_{b}$phosphorsaurem Alkali gefällt, so schlägt sich $_{c}$phosphorsaures Eisenoxyd ($Fe_2 O_3 . {}_{c}PO_5$) nieder. Eine Lösung von neutralem sublimirten Eisenchlorid giebt mit $_{b}$phosphorsaurem Alkali einen etwas gelblichen, beinahe weissen Niederschlag von neutralem $_{b}$phosphorsaurem Eisenoxyd. Das Salz ist nicht löslich in Wasser, in Essigsäure, in schwefliger Säure oder in Salmiaklösung, es löst sich aber in den gewöhnlichen stärkeren Säuren, in reinem und in kohlensaurem Ammoniak, in letzterem ohne Aufbrausen, sowie in überschüssigem $_{b}$phosphorsaurem Natron; die ammoniakalische Lösung des $_{b}$phosphorsauren Eisenoxyds ist farblos; hierdurch nur ist sie verschieden von der Lösung des $_{c}$phosphorsauren Eisenoxyds in Ammoniak, die gelblich gefärbt ist.

Das lufttrockene Salz färbt sich bei 100° C. gelblich, wird beim Glühen jedoch wieder heller. Durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron-Kali wird es unvollständig zersetzt.

$_{b}$Phosphorsaures Eisenoxydul. Schwefelsaures Eisenoxydul wird durch $_{b}$phosphorsaures Natron gefällt, der anfangs weisse Niederschlag färbt sich durch Oxydation schnell grün und dann braun; das weisse Salz löst sich im Ueberschuss von schwefelsaurem Eisenoxydul wie von $_{b}$phosphorsaurem Natron; die letztere Lösung wird von Ammoniak dunkeler gefärbt ohne Niederschlag; von Schwefelammonium wird sie sogleich gefällt.

$_{b}$Phosphorsaures Kadmiumoxyd, neutrales: $2 CdO . {}_{b}PO_5 + 2 HO$ (bei 100° C. getrocknet). Durch Fällung von schwefelsaurem Kadmiumoxyd dargestellt, ist die Verbindung ein weisses, amorphes, schweres, schnell zu Boden sinkendes Pulver; durch Auflösen in wässeriger schwefliger Säure und Kochen der Lösung wird sie in perlmutterglänzenden Krystallblättchen erhalten. Das Salz ist in Wasser und in Kali unlöslich; es löst sich in Säuren, in Ammoniak, wie in überschüssigem $_{b}$phosphorsaurem Natron; die letztere Lösung trübt sich beim Kochen und wird durch Schwefelammonium gefällt. In einem Strom von Wasserstoffgas geglüht, wird das Salz theilweise reducirt, es entweicht etwas phosphorige Säure und Phosphorwasserstoffgas, ein wenig Kadmium sublimirt, und im Rückstand bleibt eine weisse Salzmasse, die noch Phosphorsäure und Kadmiumoxyd enthält (Schwarzenberg).

$_{b}$Phosphorsaures Kali, 1) neutrales Salz: $2 KO . {}_{b}PO_5 + 3 HO$. Wird neutrales $_{c}$phosphorsaures Kali geglüht, so bildet sich neutrales $_{b}$phosphorsaures Salz; beim Auflösen desselben bindet es sogleich wieder basisches Wasser und geht zurück in $_{c}$Phosphat. Diesen Umstand führt Berzelius als einen Beweis gegen die Existenz der verschiedenen Phosphorsäuren an. Es lässt sich jedoch $_{c}$phosphorsaures Kali bleibend in Pyrophosphat überführen, wenn die freie dreibasische Säure mit in Alkohol gelöstem Kalihydrat bis zur schwach sauren

Reaction versetzt wird, wobei ein Ueberschuss von Kalihydrat zu vermeiden ist, weil sich sonst später auch $_c$phosphorsaures Salz bildet; bei Zusatz von mehr Weingeist wird die Flüssigkeit milchig, und es scheidet sich nach 24stündigem Stehen ein Syrup aus, eine concentrirte Lösung von gemengtem neutralen und saurem $_c$phosphorsaurem Kali. Diese Lösung wird eingedampft und geglüht, es bleibt nun ein Gemenge von $_b$phosphorsaurem und $_a$phosphorsaurem Kali, aus welchem wenig Wasser das erstere Salz löst, das letztere ungelöst zurücklässt. Beim Abdampfen der Lösung über Schwefelsäure erstarrt die syrupsdicke Flüssigkeit zu einer blendend weissen strahligen Masse. Das Salz zerfliesst bald an der Luft, es ist leicht in Wasser löslich, die Lösung reagirt schwach alkalisch; selbst beim fortgesetzten Kochen wird sie nicht verändert; erst beim Erhitzen mit Kalilösung bildet sich $_c$phosphorsaures Kali.

Das krystallisirte Salz verliert bei 100° C. 1 Aeq., bei 180° C. das zweite Aeq. Krystallwasser, ohne dass sich hierbei $_c$phosphorsaures Kali bildet; bei 300° C. erhitzt, ist das Salz wasserfrei; beim Glühen schmilzt es (Schwarzenberg).

2) Saures Salz: $\left.\begin{matrix}KO\\HO\end{matrix}\right\} . {}_bPO_5$. Dieses Salz lässt sich leicht aus dem neutralen Salz darstellen, dadurch dass man es in Essigsäure löst und mit Alkohol versetzt; der sich abscheidende Syrup wird zur Entfernung alles essigsauren Salzes einige Mal mit Alkohol abgewaschen und dann über Schwefelsäure getrocknet, wobei die Masse bald fest wird. Das Salz ist weiss und leicht zerfliesslich, die wässerige Lösung ist sauer, und wird beim Kochen nicht zersetzt (Schwarzenberg).

$_b$Phosphorsaures Kali-Ammoniak: $2\,KO . {}_bPO_5 + \left\{\begin{matrix}NH_4O\\HO\end{matrix}\right\} . {}_bPO_5 + HO$. Wird das saure Kalisalz mit Ammoniak übersättigt und die concentrirte Lösung über einem Gemenge von Salmiak und gebranntem Kalk verdunstet, so bleibt das Doppelsalz zurück. Es ist weiss, zerfliesst an der Luft, und löst sich leicht in Wasser; die Lösung reagirt alkalisch, beim Kochen wird sie zersetzt, es entweicht Ammoniak, und zuletzt bleibt nur saures Kalisalz zurück.

$_b$Phosphorsaures Kali-Chromoxyd. Das $_b$phosphorsaure Chromoxyd löst sich in überschüssigem $_b$phosphorsaurem Kali, die Lösung ist grün wie aufgelöstes schwefelsaures Nickeloxydul, sie wird weder durch Schwefelwasserstoff noch durch Schwefelammonium gefällt.

$_b$Phosphorsaurer Kalk, neutraler: $2\,CaO . {}_bPO_5 + 4\,HO$ (Baer). Die freie $_b$Phosphorsäure fällt das Kalkwasser, aber nicht die Kalksalze. Wird Chlorcalcium mit $_b$phosphorsaurem Natron gefällt, unter Vermeidung eines Ueberschusses des letzteren Salzes, so ist der Niederschlag reiner amorpher $_b$phosphorsaurer Kalk. Um das Salz krystallinisch zu erhalten, wird Chlorcalcium in hinreichender Menge, aber nach und nach zu einer kochenden Lösung von $_b$phosphorsaurem Natron gesetzt; der Niederschlag ist dann krystallinisch. Oder das amorphe Salz wird in Essigsäure gelöst, hierbei scheidet es sich nach einiger Zeit krystallinisch ab, schneller bei Zusatz von etwas Chlorcalciumlösung. Auch aus der Lösung des Salzes in wässeriger schwefliger Säure wird es beim Kochen krystallinisch abgeschieden. Der $_b$phosphorsaure Kalk ist in Wasser kaum etwas löslich, in Essigsäure löst er sich schwieriger als $_c$phosphorsaurer Kalk, die Lösung trübt sich beim

Stehen schon nach 24 Stunden durch Abscheidung des Salzes; hierbei zeigt, nach Baer, das $_b$phosphorsaure Salz dieselben Verschiedenheiten wie der $_c$phosphorsaure Kalk, indem es, je nach seiner Bereitungsweise, zuweilen in Essigsäure gelöst bleibt. In Salzsäure und Salpetersäure ist es leicht, in überschüssigem $_b$phosphorsaurem Natron kaum löslich. In der Wärme verliert es Wasser, bei 100° C. getrocknet soll es $1^1/_2$, bei 110° C. getrocknet 1 Aeq. Krystallwasser enthalten (Schwarzenberg).

$_b$Phosphorsaures Kobaltoxydul. Kobaltoxydulsalze geben mit $_b$phosphorsaurem Natron einen Niederschlag, der in überschüssigem Alkalisalz wie in Ammoniak löslich ist.

$_b$Phosphorsaures Kupferoxyd, neutrales: $2\,CuO \cdot {}_bPO_5 + 2\,HO$ (bei 100° C. getrocknet). Schwefelsaures Kupferoxyd wird durch $_b$phosphorsaure Alkalien gefällt, der Niederschlag löst sich in überschüssiger Kupferlösung, die klare Flüssigkeit trübt sich beim Kochen und wird beim Erkalten nicht wieder klar (Unterschied von $_c$phosphorsaurem Salz).

Das lufttrockene Salz bildet ein amorphes grünlich weisses Pulver, bei 100° C. getrocknet, ist es dunkelblau; es ist unlöslich in Wasser, löst sich in wässeriger schwefliger Säure mit dunkelblauer Farbe, beim Kochen der Lösung scheidet es sich krystallinisch ab; es löst sich auch in stärkeren Säuren und in Ammoniak, aber nicht in Kali, welches das Salz unter Bildung von $_c$phosphorsaurem Kali zersetzt. Beim Kochen mit $_c$phosphorsaurem Alkali bildet sich $_c$phosphorsaures Kupferoxyd und $_b$phosphorsaures Alkali. Die Lösung des Kupfersalzes in überschüssigem $_b$phosphorsaurem Natron wird durch Ammoniak dunkler gefärbt, Schwefelammonium fällt das Kupfer daraus.

Das trockene Salz wird bei stärkerem Erhitzen hellblau; beim Glühen in einem Strom von Wasserstoffgas wird es zu Phosphorkupfer (Cu_6P) reducirt, während phosphorige Säure und Phosphorwasserstoffgas entweichen.

$_b$Phosphorsaures Kupferoxyd-Ammoniak: $3(2\,CuO \cdot {}_bPO_5) + 2(CuO \cdot NH_3) + 8\,HO$. Wenn die Lösung des $_b$phosphorsauren Kupferoxyds in Ammoniak mit Weingeist geschichtet wird, ohne dass die Flüssigkeiten sich mischen, so scheidet sich beim Stehen nach und nach die ammoniakalische Verbindung in ultramarinfarbigen, warzenförmigen Krystallgruppen ab, welche sich nur über einem Gemenge von Salmiak und gebranntem Kalk trocknen lassen, ohne Ammoniak zu verlieren.

$_b$Phosphorsaures Kupferoxyd-Kali: $(2\,CuO \cdot {}_bPO_5) + (2\,KO \cdot {}_bPO_5) + HO$ (Persoz). Das $_b$phosphorsaure Kupferoxyd löst sich leicht in überschüssigem $_b$phosphorsaurem Kali, das in der Lösung enthaltene Doppelsalz ist bis jetzt noch nicht im festen Zustande erhalten. Beim Verdampfen der Lösung bildet sich ein Niederschlag von $_b$phosphorsaurem Kupferoxyd.

Die Zusammensetzung des gelösten Salzes ist von Persoz bestimmt, indem er eine titrirte Lösung von salpetersaurem Kupferoxyd mit einer titrirten Lösung von $_b$phosphorsaurem Kali bis zur Auflösung des zuerst gebildeten Niederschlags versetzte.

Wird Eisen in die wässerige Lösung des Doppelsalzes gebracht, so bedeckt es sich erst nach mehreren Tagen mit mikroskopischen Kry-

stallen von metallischem Kupfer; ebenso schlägt Zink aus dieser Flüssigkeit das Kupfer nur langsam und unvollständig nieder.

$_b$Phosphorsaure Magnesia, neutrale: $2MgO \cdot {}_bPO_5 + 3HO$ (bei 100° C. getrocknet). Dieses Salz bleibt wasserfrei beim Glühen des basischen $_c$phosphorsauren Magnesia-Ammoniaks zurück. Es bildet sich wasserhaltend beim Fällen von schwefelsaurer Magnesia mit $_b$phosphorsaurem Alkali, auch wenn kein Ammoniaksalz zugegen ist, und ohne Zusatz von Ammoniak. Der Niederschlag löst sich in der Kälte in überschüssigem $_b$phosphorsaurem Natron wie im Ueberschuss von schwefelsaurer Magnesia, die Lösungen trüben sich beim Kochen und bleiben auch nach dem Erkalten trübe.

Die gefällte $_b$phosphorsaure Magnesia ist ein weisses, amorphes Salz, dem Thonerdehydrat ähnlich; beim Trocknen backt sie wie dieses zusammen. Durch Auflösen in wässeriger schwefliger Säure und Kochen der Lösung wird das Salz krystallinisch erhalten. Es ist sehr wenig in Wasser löslich, in Salpetersäure oder Salzsäure löst es sich leicht (Schwarzenberg).

$_b$Phosphorsaures Manganoxydul, neutrales: $2MnO \cdot {}_bPO_5 + 3HO$ (bei 100° C. getrocknet). Das durch Fällen von Manganoxydulsalz dargestellte Pyrophosphat ist ein weisses amorphes Pulver; durch Lösen in schwefliger Säure, und Kochen der Lösung wird es in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirt erhalten. Das Salz ist in Säuren und in Ammoniak löslich, es löst sich nicht in überschüssigem Manganoxydulsalz, aber leicht in phosphorsaurem Alkali, und aus dieser letzteren Lösung fällt Schwefelammonium auch bei längerem Stehen kein Schwefelmangan.

$_b$Phosphorsaures Natron, 1) neutrales Salz: $2NaO \cdot {}_bPO_5 + 10HO$. Dieses Salz wird am leichtesten durch Glühen des neutralen $_c$phosphorsauren Natrons $\left(\begin{matrix}2\,NaO\\HO\end{matrix}\right\} \cdot {}_cPO_5\Big)$ gewonnen, welches sein basisches Wasser bei längerem Erhitzen auf 240° C., leichter bei schwacher Rothglühhitze verliert. Durch Auflösen in Wasser und Abdampfen wird das Salz krystallisirt erhalten. Die wasserhaltenden Krystalle des $_b$phosphorsauren Natrons bilden Säulen des zwei- und eingliedrigen Systems, sie sind luftbeständig, lösen sich leicht in Wasser, doch weniger leicht als das neutrale $_c$phosphorsaure Salz; die Lösung reagirt alkalisch, beim Kochen für sich, selbst wenn es Tage lang fortgesetzt wird, bildet sich kein $_c$phosphorsaures Salz, leicht bei Zusatz von Salpetersäure, Salzsäure oder Schwefelsäure, und selbst durch Essigsäure. Das krystallisirte Salz verliert bei gelinder Wärme an der Luft oder im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur alles Krystallwasser, an der Luft nimmt es dasselbe vollständig wieder auf. Das trockene Salz schmilzt bei höherer Temperatur und erstarrt beim Erkalten zu einer farblosen opaken Glasmasse.

Das pyrophosphorsaure Natron wird, weil es sich leicht und in grösserer Menge darstellen lässt, hauptsächlich zur Darstellung der unlöslichen pyrophosphorsauren Salze und ihrer löslichen Doppelverbindungen benutzt.

2) Saures Salz: $\left.\begin{matrix}NaO\\HO\end{matrix}\right\} \cdot {}_bPO_5$. Das saure Salz bildet sich aus dem gewöhnlichen neutralen $_c$phosphorsauren Natron, wenn dieses mit concentrirter Salzsäure auf 150 bis 160° C. erhitzt wird (Fresenius),

oder wenn das krystallisirte saure $_c$phosphorsaure Natron $\left.\begin{matrix}NaO\\2HO\end{matrix}\right\}.{}_cPO_5$ $+ 2HO$ einige Zeit einer Temperatur von etwa 200° C. ausgesetzt wird, wobei es 2 Aeq. Krystallwasser und 1 Aeq. basisches Wasser verliert. Man kann es auch aus dem neutralen $_b$phosphorsauren Natron erhalten durch Auflösen des wasserfreien Salzes in Essigsäure und Zusetzen von Alkohol. Das saure Salz scheidet sich hierbei als ein weisses krystallinisches Pulver ab. Um grössere Krystalle zu erhalten, übergiesst man die concentrirte wässerige Lösung des Salzes mit Alkohol, ohne dass sich beide Flüssigkeiten mischen, und lässt die Masse ruhig stehen. Das saure $_b$phosphorsaure Natron löst sich leicht in Wasser, beim Abdampfen der Flüssigkeit bleibt es als eine weisse zerreibliche Rinde zurück (Schwarzenberg). Das saure Natronsalz verliert, längere Zeit auf 220° C. erhitzt, die Hälfte des basischen Wassers (Fleitmann und Henneberg).

$_b$Phosphorsaures Natron-Ammoniak, neutrales: $\left\{\begin{matrix}NaO\\NH_4O\end{matrix}\right\}.{}_bPO_5 + 5HO$. Das Doppelsalz wird durch Abdampfen des mit Ammoniak übersättigten sauren Natronsalzes über einem Gemenge von Salmiak mit gebranntem Kalk erhalten. Es bildet weisse klinorhombische Krystallprismen, ist leicht in Wasser löslich; beim Kochen der Lösung geht Ammoniak fort, und es bleibt saures Natronsalz zurück (Schwarzenberg).

$_b$Phosphorsaures Natron-Antimonoxyd. Beim Kochen von saurem $_b$phosphorsaurem Natron mit frisch gefälltem Antimonoxyd löst sich ein Theil desselben auf, und das Filtrat giebt beim Verdampfen eine blumenkohlartige Masse, welche bei Einwirkung von Wasser zersetzt wird, indem das meiste Antimonoxyd ungelöst zurückbleibt (Schwarzenberg).

$_b$Phosphorsaurer Natron-Baryt: $(2NaO.{}_bPO_5) + 6(2BaO.{}_bPO_5) + 6HO$. Wird Chlorbarium in eine kochende Lösung von $_b$phosphorsaurem Natron getröpfelt, so dass dieses in Ueberschuss bleibt, so enthält der weisse amorphe Niederschlag neben Barytsalz auch Natronsalz, welches sich durch Auswaschen nicht entfernen lässt. Die Verbindung ist nicht ganz unlöslich in Wasser, wird aber dabei wahrscheinlich zersetzt, indem das Barytsalz grösstentheils zurückbleibt. Das Doppelsalz löst sich nicht in überschüssigem pyrophosphorsaurem Natron, aber leicht in Säuren.

$_b$Phosphorsaures Bleioxyd-Natron: $\left\{\begin{matrix}NaO\\PbO\end{matrix}\right\}.{}_bPO_5$. Wird eine Lösung von salpetersaurem Bleioxyd langsam einer heissen Lösung von pyrophosphorsaurem Natron zugesetzt, bis der Niederschlag bleibend ist, so enthält das gefällte Salz auch Natron, aber in wechselnden Mengen.

Wird dagegen das gelöste Natronsalz zu dem gelösten salpetersauren Bleioxyd gesetzt, und der Niederschlag mit überschüssigem pyrophosphorsauren Natron gekocht, so bildet sich das Doppelsalz von der angegebenen Zusammensetzung als ein weisser körniger Niederschlag, der in Wasser unlöslich ist (Gerhardt).

$_b$Phosphorsaures Natron-Chromoxyd. Dies Doppelsalz ist nur in Lösung dargestellt, die ähnliche Eigenschaften hat, und sich ähnlich verhält wie das Kali-Doppelsalz.

$_b$Phosphorsaures Natron-Eisenoxyd: $2(2NaO . {}_bPO_5) + 2Fe_2O_3 . 3{}_bPO_5 + 7HO$ (bei 100° C. getrocknet) (Fleitmann und Henneberg). Wird $_b$phosphorsaures Eisenoxyd nach dem Auswaschen mit weniger $_b$phosphorsaurem Natron, als zur Lösung erforderlich ist, erhitzt und das Filtrat mit Alkohol versetzt, so scheidet sich das reine Doppelsalz ab (Fleitmann und Henneberg). Unrein in Lösung wird es erhalten, wenn Eisenoxydsalz mit überschüssigem $_b$phosphorsaurem Natron versetzt wird, bis der anfangs entstandene Niederschlag sich wieder gelöst hat.

Das Doppelsalz ist farblos, es löst sich sehr leicht in Wasser; die Lösung ist farblos und zeigt nicht den Geschmack der Eisensalze; Ammoniak trübt sie nicht, sondern färbt sie blutroth, Schwefelwasserstoff färbt sie braun ohne eine Abscheidung zu erzeugen, Schwefelammonium fällt, nach Rose, sogleich Schwefeleisen, nach Persoz soll es nur eine grüne Färbung, und erst nach einiger Zeit einen Niederschlag hervorbringen, der beim Auswaschen mit Wasser sich wieder mit grünbrauner Farbe löst.

Aus der zur Syrupsconsistenz abgedampften Lösung des Eisenoxyd-Natronsalzes scheidet sich bald $_b$phosphorsaures Eisenoxyd ab.

$_b$Phosphorsaures Eisenoxydul-Natron. Das Salz ist bis jetzt nur in Lösung dargestellt durch Versetzen von Eisenoxydulsalzlösung mit überschüssigem $_b$phosphorsaurem Natron; die Flüssigkeit oxydirt sich an der Luft schnell, Ammoniak färbt sie ohne Bildung eines Niederschlags dunkler, Schwefelammonium fällt sie gleich und vollständig.

$_b$Phosphorsaures Goldoxyd-Natron: $2(2NaO . {}_bPO_5) + 2Au_2O_3 . 3{}_bPO_5 + HO$. Glodchlorid löst sich auf Zusatz des $_b$phosphorsauren Natrons; wird die nach dem Erwärmen farblose Lösung, gegen Licht und Staub geschützt, verdunstet, so scheidet sich Chlornatrium und das überschüssige Natronphosphat ab, und es bleibt das Doppelsalz als eine syrupsdicke Lösung zurück, welche, nach Persoz, die angegebene Zusammensetzung hat. Die Lösung des Goldoxyddoppelsalzes ist von Roseleur zur galvanischen Vergoldung angewendet.

$_b$Phosphorsaures Natron-Kali: $\left.\begin{matrix}NaO\\KO\end{matrix}\right\} . {}_bPO_5 + 12HO$. Das Salz ist durch Sättigen des sauren $_b$phosphorsauren Natrons mit kohlensaurem Kali und Abdampfen der Lösung dargestellt. Die syrupsdicke Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer breiigen Masse, welche aus feinen weissen durchsichtigen Krystallnadeln besteht, deren Form ein schiefes rhombisches Prisma ist; sie sind leicht löslich, ihre Lösung reagirt alkalisch (Schwarzenberg).

$_b$Phosphorsaurer Natron-Kalk: $\left.\begin{matrix}NaO\\CaO\end{matrix}\right\} . {}_bPO_5 + 4HO$ (Baer). Wird gelöstes Chlorcalcium in eine kochende Lösung von überschüssigem $_b$phosphorsaurem Natron getröpfelt, so scheidet sich jenes Salz ab. Wenn Chlorcalcium mit überschüssigem Natronsalz gefällt wird und der voluminöse Kalkniederschlag einige Zeit mit der Flüssigkeit in Berührung bleibt, so bildet es sich ebenfalls allmälig, und in dem Maasse als es Natronsalz aus der Lösung aufnimmt, verschwindet ihre alkalische Reaction.

$_b$Phosphorsaures Natron-Kobaltoxydul. Beim Fällen von

Kobaltoxydulsalz entsteht zuerst ein blassrother Niederschlag, der sich in überschüssigem $_b$phosphorsaurem Natron löst, die Lösung wird beim Erhitzen blau, durch Schwefelammonium wird das Kobalt gefällt.

$_b$Phosphorsaures Natron-Kupferoxyd. Es sind mehrere Verbindungen der Art von Persoz und von Fleitmann und Henneberg dargestellt.

Beim Digeriren von Kupferoxydhydrat mit saurem $_b$phosphorsaurem Natron entsteht schon in der Kälte eine blaue Lösung, und ein Theil des Kupferoxyds verwandelt sich in ein weisses unlösliches Salz, welches 3 Aeq. Kupferoxyd auf 1 Aeq. Natron enthält.

1) $(2\,NaO\,.\,_bPO_5) + 3\,(2\,CuO\,.\,_bPO_5) + 7\,HO$ (bei 100° C. getrocknet). Wird eine Lösung von $_b$phosphorsaurem Natron mit frisch gefälltem reinem $_b$phosphorsaurem Kupferoxyd im Ueberschuss versetzt und damit gekocht, so scheidet sich aus der heiss filtrirten Flüssigkeit das angegebene Salz als eine weisse krystallinische Rinde ab. Die Verbindung ist unlöslich in Wasser.

2) $3\left(\begin{matrix}NaO\\CuO\end{matrix}\Big\}\,.\,_bPO_5\right) + 2\,HO$ (bei 100° C. getrocknet). Wird nach Abscheidung des weissen Salzes die überstehende Flüssigkeit langsam im Wasserbade abgedampft, so bildet sich ein krystallinisches, schwach bläuliches Salz, welches auch in Wasser unlöslich ist.

3) $3\,(2\,NaO\,.\,_bPO_5) + (2\,CuO\,.\,_bPO_5) + 4\,HO$ (bei 100° C. getrocknet). Beim Verdunsten der vom Salz 2) abgegossenen Mutterlauge an der Luft krystallisirt zuerst das überschüssige $_b$phosphorsaure Natron, und dann scheiden sich aus der syrupsdicken Flüssigkeit prachtvolle blaue Krystalle ab.

Die drei angeführten Salze schmelzen beim Glühen, sie sind von Fleitmann und Henneberg untersucht; Persoz hat zwei solcher Doppelverbindungen untersucht, die beide in himmelblauen Krystallen erhalten wurden, die Zusammensetzung derselben ist, nach ihm, bei dem ersten $(2\,NaO\,.\,_bPO_5) + (2\,CuO\,.\,_bPO_5) + 12\,HO$; bei dem anderen $3\,(2\,NaO\,.\,_bPO_5) + (2\,CuO\,.\,_bPO_5) + 24\,HO$; die Darstellung und Eigenschaften der Salze sind nicht angegeben; sie sind unzweifelhaft die oben unter 2) und 3) angegebenen Salze von Fleitmann und Henneberg; der Unterschied im Wassergehalt rührt daher, dass die letzteren ihre Salze bei 100° C. trockneten, während die von Persoz lufttrocken untersucht sind.

$_b$Phosphorsaure Magnesia-Natron. Wird eine Lösung von schwefelsaurer Magnesia in eine kochende Lösung von $_b$phosphorsaurem Natron getröpfelt, so bildet sich ein unkrystallinischer Niederschlag, der 9 bis 11 Proc. Natron enthält (Baer).

Wird ein Magnesiasalz mit überschüssigem $_b$phosphorsaurem Natron versetzt, so löst sich der zuerst entstehende Niederschlag bei weiterem Zusatz des Natronsalzes leicht auf; die Lösung zersetzt sich bald unter Bildung eines Niederschlags (Persoz).

$_b$Phosphorsaures Natron-Manganoxydul-Ammoniak: $\left(\begin{matrix}MnO\\NaO\end{matrix}\Big\}\,.\,_bPO_5\right) + \left(\begin{matrix}MnO\\NH_4O\end{matrix}\Big\}\,.\,_bPO_5\right) + 6\,HO_3$ (nach Otto); $(2\,NaO\,.\,_bPO_5 + 2\,MnO\,.\,_bPO_5) + (2\,NH_4O\,.\,_bPO_5 + 2\,MnO\,.\,_bPO_5) + 12\,HO$ (nach Berzelius). Wird eine mit Ammoniak und Salmiak versetzte Lösung von Manganchlorür in eine warme Lösung von $_b$phosphorsaurem Natron gegossen, so entsteht ein weisser amorpher Nieder-

schlag, der in der Flüssigkeit bald krystallinisch wird. Das Salz ist nach dem Trocknen weiss oder schwach röthlich, es löst sich nicht in Wasser, in Säuren ist es leicht löslich; beim stärkeren Erhitzen der Verbindung geht alles Ammoniak fort, und es bleibt eine sauer reagirende, halb geschmolzene Masse zurück (Otto).

$_b$Phosphorsaures Nickeloxydul: $2 NiO . _bPO_5 + 6 HO$ (bei 110° C. getrocknet). Das durch Fällen von Nickeloxydulsalz dargestellte Salz ist ein hellgrünes Pulver, es ist unlöslich in Wasser, löst sich leicht in Säuren; aus der Lösung in schwefliger Säure scheidet es sich beim Kochen krystallinisch ab; es löst sich in Ammoniak, und in überschüssigem $_b$phosphorsaurem Alkali, und diese Lösung trübt sich nicht beim Erhitzen; sie wird durch Schwefelammonium gefällt.

Ist das Nickelsalz kobalthaltig, so scheidet sich beim Kochen des in schwefliger Säure gelösten Salzes das Kobaltsalz vor dem Nickelsalz aus; und beim Versetzen der ammoniakalischen Lösung des Salzes mit Alkohol scheidet sich nur die Kobaltverbindung ab.

$_b$Phosphorsaures Quecksilberoxyd: $2 HgO . _bPO_5$ (bei 100° C. getrocknet). Gelöstes salpetersaures Quecksilberoxyd wird durch $_b$phosphorsaures Natron zuerst weiss gefällt, bei Zusatz von weiterem Alkalisalz wird der Niederschlag gelblich roth, und bei überschüssigem Alkalisalz bildet sich eine rothgelbe basische Verbindung. Das Salz ist unlöslich in Wasser, löst sich leicht in Säuren, durch Kali wird es bald zersetzt, in einem Ueberschuss von $_b$phosphorsaurem Natron ist es unlöslich (Gmelin).

Quecksilberchlorid wird durch $_b$phosphorsaures Alkali nicht sogleich gefällt; bei längerem Stehen, schneller beim Erhitzen, bildet sich ein rother basischer Niederschlag.

$_b$Phosphorsaures Quecksilberoxydul: $2 Hg_2O . _bPO_5 + HO$ (bei 100° C. getrocknet). Beim Fällen von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit $_b$phosphorsaurem Natron ist der Niederschlag weiss und krystallinisch, er ist unlöslich in Wasser, frisch gefällt ist er löslich in pyrophosphorsaurem Alkali, beim Kochen wird diese Lösung zersetzt, es scheidet sich ein schwarzes Pulver ab; durch Ammoniak wird die Flüssigkeit grauschwarz, durch Schwefelammonium schwarz und durch Salzsäure weiss gefällt. Das bei 100° C. getrocknete Salz wird bei Zusatz von gelöstem $_b$phosphorsaurem Natron schwarz, ohne sich darin zu lösen (Schwarzenberg). Daher rührt wohl die Angabe von L. Gmelin, dass es in dem Alkalisalz sich nicht löse, welcher Angabe Persoz und Rose widersprechen. Beim Glühen hinterlässt das Salz einen Rückstand von $_a$phosphorsaurem Quecksilberoxyd.

$_b$Phosphorsaures Silberoxyd: $2 AgO . _bPO_5$. Sowohl neutrales wie saures $_b$phosphorsaures Natron fällt salpetersaures Silberoxyd, in beiden Fällen entsteht neutrales Silbersalz; bei Anwendung von neutralem Alkalisalz bleibt die überstehende Flüssigkeit neutral, bei Anwendung von saurem Salz enthält sie aber nach dem Fällen freie Salpetersäure.

Das pyrophosphorsaure Silberoxyd ist ein weisses dichtes Pulver von 5,306 specif. Gewicht bei 7° C.; es färbt sich am Licht röthlich, ist unlöslich in Wasser und in Essigsäure, löst sich in kalter Salpetersäure, wird durch Ammoniak unverändert gefällt und von überschüssigem Ammoniak gelöst; in einem grossen Ueberschuss von $_b$phosphorsaurem Alkali ist es nicht ganz unlöslich. Beim Kochen mit

Wasser wird es nicht zersetzt; nach Zusatz von Salzsäure, Salpetersäure oder Schwefelsäure oder mit gelöstem neutralem $_c$phosphorsaurem Natron gekocht, verwandelt es sich in gelbes basisches $_c$phosphorsaures Silberoxyd. Bis zum Glühen erhitzt, schmilzt das pyrophosphorsaure Silberoxyd zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer weissen strahligen Masse erstarrt. Aus der ammoniakalischen Lösung des $_b$phosphorsauren Silberoxyds scheiden sich auf Zusatz von Alkohol kleine farblose Nadeln ab, welche an der Luft Ammoniak verlieren.

Wird das Silbersalz mit überschüssigem $_b$phosphorsaurem Alkali gefällt, so enthält der Niederschlag Natronsalz; bei einem Versuch fand Baer 1 Aeq. Natronsalz auf 6 Aeq. Silbersalz; der Niederschlag ist weiss und krystallinisch, ein wenig löslich in viel pyrophosphorsaurem Natron; die letztere Lösung giebt nach Zusatz von Salzsäure erst nach längerem Kochen eine Trübung von Chlorsilber.

$_b$Phosphorsaurer Strontian: $2\,SrO\,.\,{}_bPO_5 + HO$ (bei 100°C. getrocknet). Wird durch Fällen von Strontiansalz als ein weisser amorpher Niederschlag erhalten; beim Erwärmen in der Flüssigkeit wird das Salz krystallinisch. Es löst sich kaum in Wasser, in Essigsäure ist es unlöslich, in stärkeren Säuren aber leicht löslich. Ueber 100° C. verliert es 1 Aeq. Krystallwasser.

Wird eine Lösung von salpetersaurem Strontian allmälig zu einer kochenden Lösung von $_b$phosphorsaurem Natron gesetzt, so enthält der Niederschlag etwas Natronsalz, welches durch Auswaschen nicht entfernt werden kann; bei einem Versuch war auf 1 Aeq. Natron 9 Aeq. Strontian vorhanden, so dass es wohl als ein Gemenge von einem Doppelsalz mit dem Strontiansalz angesehen werden muss (Baer).

$_b$Phosphorsaure Thonerde: $2\,Al_2O_3\,.\,3\,{}_bPO_5 + 10\,HO$ (bei 110°C. getrocknet). Wenn sublimirtes Chloraluminium in Wasser gelöst und mit $_b$phosphorsaurem Salz gefällt wird, so bleibt die Flüssigkeit neutral, nachdem sich ein weisser amorpher Niederschlag, der dem Thonerdehydrat durchaus ähnlich ist, abgesondert hat. Das Salz ist unlöslich in Wasser oder Essigsäure, es löst sich in anderen Säuren, auch in schwefliger Säure, beim Kochen der Lösung scheidet es sich wieder ab, aber nicht krystallinisch. Die pyrophosphorsaure Thonerde ist auch in Ammoniak wie in Kali löslich.

Wird die Lösung des Salzes in freier Säure mit Ammoniak übersättigt, so fällt die Thonerde vollständig als ein basisches, in Ammoniak nicht mehr lösliches Salz, während ein Theil der $_b$Phosphorsäure in Lösung bleibt (Schwarzenberg).

$_b$Phosphorsaure Thonerde-Natron. Der Niederschlag in Thonerdesalzen löst sich leicht in überschüssigem $_b$phosphorsaurem Natron (Unterschied von $_c$phosphorsaurer Thonerde); wird die Lösung verdunstet, so trübt sie sich bei einer gewissen Concentration unter Abscheidung eines Theils der pyrophosphorsauren Thonerde, während eine an Alkalisalz reichere Verbindung in Lösung bleibt, die weder durch Ammoniak noch durch Schwefelammonium gefällt wird (Persoz).

$_b$Phosphorsaures Uranoxyd ist, frisch gefällt, ein körniger Niederschlag, der auf dem Filter nach einigen Tagen zusammenballt, und dann eine durchsichtige sehr zerbrechliche Masse mit muscheligem Bruch ist.

$_b$Phosphorsaures Uranoxyd-Natron. Die Lösung des Uran-

oxydniederschlags in überschüssigem pyrophosphorsaurem Natron ist gelb; sie krystallisirt nicht, selbst wenn sie zur Syrupsconsistenz eingedampft ist; sie wird weder durch Schwefelammonium, noch durch Schwefelwasserstoff gefällt.

$_b$Phosphorsaures Wismuthoxyd. Mit Essigsäure versetztes und gelöstes salpetersaures Wismuthoxyd giebt mit $_c$phosphorsaurem Alkali einen amorphen weissen Niederschlag, der nach 24stündigem Stehen in der sauren Flüssigkeit krystallinisch wird; man kann in der Masse mit Hülfe des Mikroskops zweierlei Krystalle erkennen. Das Salz ist nicht weiter untersucht.

$_b$Phosphorsaures Wismuthoxyd-Natron. Saures $_b$phosphorsaures Natron löst Wismuthoxyd in nicht unbedeutender Menge.

Auch beim Waschen von salpetersaurem Wismuthoxyd mit überschüssigem $_b$phosphorsaurem Natron bildet sich ein lösliches Doppelsalz, dessen Lösung beim Erhitzen sich trübt, durch Schwefelammonium aber nicht gefällt werden soll (nach Persoz).

$_b$Phosphorsaures Zinkoxyd: $2(2ZnO . {}_bPO_5) + 3HO$ (bei 100°C. getrocknet). Der durch Fällen eines löslichen Zinksalzes erhaltene Niederschlag ist eine weisse amorphe Masse, welche sich im Ueberschuss des Zinksalzes wie auch des $_b$phosphorsauren Alkalis löst. Beim Trocknen schrumpft der Niederschlag wie Thonerdehydrat zusammen; durch Auflösen desselben in schwefliger Säure und Kochen der Lösung wird das Salz krystallinisch erhalten; es ist unlöslich in Wasser, aber löslich in Säuren wie auch in Alkalien. Aus der ammoniakalischen Lösung scheidet sich auf Zusatz von Alkohol eine syrupartige Masse ab (Schwarzenberg).

Die Lösung des Zinkniederschlags in überschüssigem schwefelsaurem Zinkoxyd trübt sich beim Kochen und bleibt nach dem Erkalten trübe.

Die Lösung des $_b$phosphorsauren Zinks in überschüssigem $_b$phosphorsaurem Natron trübt sich weder beim Kochen noch auf Zusatz von Ammoniak; Schwefelammonium fällt Schwefelzink.

Das $_b$phosphorsaure Zinkoxyd wird beim Glühen in Wasserstoffgas theilweise reducirt, es sublimirt etwas Zink, während phosphorige Säure und Phosphorwasserstoffgas entweichen, die rückständige weisse Masse enthält noch Phosphorsäure und Zinkoxyd. In der äusseren Löthrohrflamme schmilzt das Salz zu einer weissen opaken Kugel, welche in der inneren Flamme, ohne starken Zinkbeschlag zu geben, wasserhell und durchsichtig wird.

$_b$Phosphorsaures Zinkoxyd-Ammoniak: $3(2ZnO . {}_bPO_5) + 2NH_3 + 9HO$. Wird eine Lösung von Zinkchlorid mit Salmiak und Ammoniak versetzt, und dann mit $_b$phosphorsaurem Natron gefällt, so fällt das Ammoniak-haltende Salz als ein weisser pulveriger amorpher Niederschlag nieder (Bette).

Eine von der gewöhnlichen $_b$Phosphorsäure verschiedene Modification dieser Säure wird in Verbindung mit Base auf ähnliche Weise wie die unlöslichen $_a$phosphorsauren Salze von Maddrell erhalten, wenn salpetersaures Kupferoxyd mit überschüssiger Phosphorsäure erhitzt wird, aber nicht so stark, dass metaphosphorsaures Salz entstehen kann. Es bildet sich hier ein dem unlöslichen metaphosphorsauren Kupferoxyd ähnliches Salz, welches durch Schwefelwasserstoff zersetzt

werden kann, die dadurch abgeschiedene ${}_bPhosphorsäure hat aber alle Eigenschaften der gewöhnlichen Säure, welche in dem geglühten ${}_b$phosphorsauren Natron enthalten ist (H. Rose).

Einbasische Phosphorsäure [1]).

${}_a$Phosphorsäure; Metaphosphorsäure; einbasisches phosphorsaures Wasser; Phosphorsäureprotohydrat. Im Jahr 1826 bemerkte Engelhardt zuerst, dass eine frisch bereitete Lösung von wasserfreier Phosphorsäure in Wasser die Eiweisslösung fällt, eine Eigenschaft, welche die gewöhnliche Phosphorsäure nicht hat. Graham erkannte dann später, nachdem Clark das ${}_b$phosphorsaure Natron entdeckt hatte, bei seiner ausführlichen Untersuchung über die verschiedenen Hydrate der Phosphorsäure, dass weder die gewöhnliche ${}_c$Phosphorsäure, noch die durch Erhitzen dargestellte ${}_b$Phosphorsäure das Eiweiss coagulire, dass diese Reaction einem besonderen Hydrat der Phosphorsäure, der Metaphosphorsäure, eigenthümlich sey. Das Aequivalent dieser Säure ist, nach ihm, $HO . PO_5$; Berzelius bezeichnet sie als ${}_a$Phosphorsäure, $HO . {}_aPO$.

Bei der weiteren Untersuchung der Säure und namentlich ihrer Salze, fand schon Graham, dass die Säure verschiedene Modificationen zeige, so dass die Salze bei gleicher procentischer Zusammensetzung oft höchst verschieden in ihren physikalischen wie chemischen Eigenschaften sind. Dies bestätigte sich noch mehr bei den folgenden Untersuchungen von Maddrell, und besonders durch die Arbeiten von Fleitmann, die er theils gemeinschaftlich mit Henneberg, theils allein ausführte.

Es zeigten sich hier nach und nach vier oder fünf verschiedene Modificationen, deren Salze alle scheinbar gleiche Zusammensetzung haben, die wenigstens alle auf 1 Aeq. Metalloxyd, RO, 1 Aeq. Säure, PO_5, enthalten. Dennoch zeigen die durchaus gleich zusammengesetzten Salze in ihren Eigenschaften oft so grosse Verschiedenheiten, wie es nur bei den Salzen der ungleichartigsten Säuren sonst vorkommt; so giebt es Natronsalze, das eine unlöslich in Wasser, ein anderes krystallisirbar, ein drittes zerfliesslich, ein viertes mit Wasser eine kautschukähnliche Masse bildend, und alle diese Salze haben, so viel wir wissen, dieselbe procentische Zusammensetzung. Worin hier der Unterschied liegt, ist nach unseren bisherigen Kenntnissen über diese Säuren schwer zu sagen, aber es nicht unwahrscheinlich, dass hier eine Polymerie zu Grunde liegt, dass die Säuren also ein verschiedenes Atomgewicht haben. Fleitmann, der nach seinen vielen Untersuchungen über verschiedene ${}_a$phosphorsaure Salze, vorzugsweise die Ansicht von den polymeren ${}_a$phosphorsauren Salzen vertheidigt, glaubt fünf

[1]) Literatur: Maddrell, Philosoph. Magaz. [3] XXX, S. 322; Chem. Soc. Mém. Vol. III, p. 273; Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. LXI, S. 53; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLI, S. 131; Pharm. Centralbl. 1847, S. 299; Jahresber. von Liebig u. Kopp 1847 u. 1848, S 355. — Fleitmann u. Henneberg, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXV, S. 304; Pharm. Centralbl. 1848, S. 335; Compt. rend. par Laurent et Gerhardt 1849, p. 12; Jahresber. von Liebig u. Kopp 1847 und 1848, S. 357. — Fleitmann, Annal. der Phys. Bd. LXXVIII, S. 233 u. 338; Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. LXXII, S. 231; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLIX, S. 224; Pharm. Centralbl. 1850, S. 10; Jahresber. von Liebig u. Kopp 1849, S. 233; Compt. rend. par Laurent et Gerhardt 1850, p. 149. — H. Rose, Annal. der Phys. Bd. LXXVI, S. 2.

Modificationen von $_a$Phosphorsäure im Ganzen annehmen zu können, die er als polymere Verbindungen in folgender Weise bezeichnet:

Monometaphosphorsäure = $HO . {}_aPO_5$,
Bimetaphosphorsäure = $2 HO . 2 {}_aPO_5$ oder $2 HO . {}_aP_2 O_{10}$,
Trimetaphosphorsäure = $3 HO . 3 {}_aPO_5$ oder $3 HO . {}_aP_3 O_{15}$,
Tetrametaphosphorsäure = $4 HO . 4 {}_aPO_5$ oder $4 HO . {}_aP_4 O_{20}$,
Hexametaphosphorsäure = $6 HO . 6 {}_aPO_5$ oder $6 HO . {}_aP_6 O_{30}$.

Die in dieser Reihe fehlende Pentametaphosphorsäure ist bis jetzt noch nicht bekannt.

Die gewählten Bezeichnungen sind hart und nichts weniger als wohlklingend, wie Fleitmann selbst angiebt; es ist auch noch nicht bestimmt erwiesen, dass die Ursache der Verschiedenheit in den Modificationen der $_a$Phosphorsäure darin liege, dass sie polymer sind, es können noch sonst Ursachen vorhanden seyn, und die vollständige Begründung der Ansicht erfordert noch viele Forschungen. Nach den vorliegenden Untersuchungen hat die aufgestellte Ansicht einige Wahrscheinlichkeit, und einstweilen lässt sich wenigstens nichts Besseres geben. Die gewählte Nomenclatur ist daher für jetzt der leichteren Verständigung wegen beizubehalten, da die Bezeichnung nach den Entdeckern oder nach den physikalischen Eigenschaften der Salze umständlicher und weniger genau ist.

Man erhält die $_a$Phosphorsäure in Lösung durch Auflösen der wasserfreien Säure in kaltem Wasser, oder durch Zerfliessen derselben an der Luft, oder durch Abscheiden der Säure aus ihren Salzen; die Metaphosphorsäure wird als festes $_a$Phosphorsäurehydrat oder als glasige Phosphorsäure erhalten durch Erhitzen der zwei- oder dreibasischen Säure in einem Platintiegel.

Wird die wässerige Phosphorsäure nach dem Abdampfen in einem bedeckten Platintiegel einige Zeit bis zum Glühen erhitzt, so entweicht Wasser, und es bleibt die Metaphosphorsäure als ein nach dem Erkalten wasserhelles und ziemlich hartes Glas zurück. Beim Erhitzen in offenen Gefässen entweicht mit dem Wasserdampf auch Säure, und beim anhaltenden Glühen lässt sie sich vollständig verflüchtigen.

Das klare glasartige Hydrat der Säure enthält 1 Aeq. Wasser; bei sehr anhaltendem und heftigem Glühen in Tiegeln entweicht noch etwa $^1/_3$ des Wassers, so dass der Rückstand auf 8 Aeq. PO_5 nahe 5 Aeq. HO enthält (Rose). In Wasser gebracht, zerspringt das Phosphorsäureglas mit ziemlicher Heftigkeit in Stücke und löst sich dann nach und nach auf.

Zur Darstellung von wässeriger $_a$Phosphorsäure wird die wasserfreie Säure in Wasser gelöst, oder ein in Wasser vertheiltes $_a$phosphorsaures Blei- oder Silbersalz wird durch Schwefelwasserstoff oder mit Salzsäure zersetzt. Die verschiedenen Modificationen der $_a$Phosphorsäure sind im freien Zustande wenig bekannt, zum Theil bestehen sie nur in Verbindung mit Basen, wie auch ihre Bildung zum Theil sogar durch die Gegenwart gewisser Basen bei der Darstellung bedingt ist.

Die auf verschiedene Weise dargestellten wässerigen $_a$Phosphorsäuren zeigen nun einzelne gemeinschaftliche Reactionen, dagegen auch wieder einige wesentliche Verschiedenheiten.

Die freie wässerige $_a$Phosphorsäure, gleichgültig wie dargestellt, fällt gelöstes Eiweiss; sie fällt salpetersaures Silberoxyd weiss, der

Niederschlag nimmt durch Neutralisation mit Ammoniak zu; sie fällt nicht schwefelsaure Magnesia, auch nicht beim Kochen. Durch mehrtägiges Stehen in Lösung geht die einbasische Phosphorsäure in dreibasische über, ohne dass sich zweibasische Säure als Uebergangsstufe bildet. Durch Erhitzen mit Säuren, namentlich in concentrirter Lösung, erfolgt die Umwandlung sehr schnell.

Durch Auflösen von wasserfreier Säure dargestellte wässerige $_a$Phosphorsäure wird durch Barytwasser sogleich stark gefällt; auch Chlorbarium bringt in der freien Säure einen starken Niederschlag hervor, der nur in einem grossen Ueberschuss von freier Säure löslich ist, und in dieser Lösung entsteht auch nach der Neutralisation mit Ammoniak kein Niederschlag wieder.

Bei Zusatz von Kalkwasser zur Säure entsteht der Niederschlag erst, wenn alle Säure neutralisirt ist; dieser Niederschlag bildet sich dann noch bei grosser Verdünnung der Säure; so zeigt sich sogleich eine Trübung in einer Flüssigkeit, welche nur $^1/_{10000}$ wasserfreie Phosphorsäure enthält; bei stärkerer Verdünnung erfolgt die Trübung erst nach einiger Zeit.

Chlorcalcium giebt mit der freien Säure eine schwache Fällung, welche sich in überschüssiger Säure leicht löst, auf Zusatz von Ammoniak entsteht aber dann ein starker voluminöser Niederschlag.

Die durch Erhitzen von mehrbasischem Phosphorsäurehydrat dargestellte $_a$Phosphorsäure giebt mit Chlorbarium sogleich einen Niederschlag; durch salpetersaures Silberoxyd wird sie weiss gefällt; der Niederschlag wird beim Schütteln harzartig.

Wird aus dem hexametaphosphorsauren (zerfliesslichen) Natron ein Silbersalz dargestellt, und dieses mit Schwefelwasserstoff zersetzt, so wird eine freie Säure erhalten, welche sich gegen Barytwasser, Kalkwasser und Chlorcalcium wie die früher angeführten $_a$Phosphorsäuren verhält, mit Chlorbarium aber eine verschiedene Reaction zeigt, indem sich hier erst nach längerer Zeit ein flockiger Niederschlag bildet.

Die Unterschiede, welche die freien Säuren zeigen, sind weniger hervorstechend als die, welche sich bei ihren Salzen finden.

Einbasische phosphorsaure Salze. $_a$Phosphorsaure oder metaphosphorsaure Salze. Die Salze der $_a$Phosphorsäure sind zuerst von Graham, dann von Maddrell dargestellt und untersucht; Fleitmann hat dann theils in Gemeinschaft mit Henneberg, theils allein ausführliche Untersuchungen derselben angestellt.

Die metaphosphorsauren Salze enthalten im wasserfreien Zustande 1 Aeq. Säure ($_aPO_5$) auf 1 Aeq. Base (RO); in Hinsicht auf die Zusammensetzung bildet die Säure nur eine Reihe Salze, und zwar nur neutrale Salze, weder saure noch basische Verbindungen sind bekannt. Die Salze werden durch Sättigen der freien $_a$Phosphorsäure mit den Basen oder deren kohlensauren Salzen dargestellt, die unlöslichen durch Zersetzung mittelst doppelter Wahlverwandtschaft; sie werden auch erhalten durch Glühen derjenigen Salze der dreibasischen und zweibasischen Phosphorsäure, welche nur 1 Aeq. nicht flüchtiges Metalloxyd enthalten, und sonst Wasser oder Ammoniak. Sie bilden sich weiter auch beim hinreichenden Erhitzen von Basen mit überschüssiger $_c$Phosphorsäure.

Die in ähnlicher Weise dargestellten Salze enthalten oft verschie-

diese Modificationen der Phosphorsäure, je nach der Temperatur bei der Darstellung oder je nachdem verschiedene Basen einwirken. Die Salze der einzelnen Metaphosphorsäuren mit den gleichen Basen differiren theils in den physikalischen Eigenschaften, theils in dem chemischen Verhalten, so wie in Bezug auf den Gehalt an Krystallwasser und die Zusammensetzung der Doppelverbindungen, welche sie meistens bilden, und deren Zusammensetzung wesentlich die Art der $_a$Phosphorsäure erkennen lässt (Fleitmann). Die verschiedenartigen Modificationen der Säure lassen sich zum Theil leicht von den Basen, mit denen sie zuerst verbunden erhalten wurden, auf andere übertragen; zuweilen findet dabei eine Umsetzung statt, so dass dann das erste Salz nicht wieder regenerirt werden kann.

Im Ganzen sind die einzelnen Reihen der verschiedenen $_a$Phosphorsäuren nur unvollständig bekannt, so wie auch die Umstände, unter welchen die einzelnen Salze sich bilden, und vor Allem die Constitution der oft vollkommen gleich zusammengesetzten und doch in allen ihren Eigenschaften so ganz und gar differirenden Salze. Nach Fleitmann ist der Grund hierfür die Polymerie, und wir haben nach seiner Annahme und Bezeichnungsweise folgende fünf Reihen von $_a$phosphorsauren Salzen:

die monometaphosphorsauren Salze $RO\,.\,{}_aPO_5$,
die bimetaphosphorsauren Salze $2\,RO\,.\,2\,{}_aPO_5$ oder $2\,RO\,.\,P_2O_{10}$,
die trimetaphosphorsauren Salze $3\,RO\,.\,3\,{}_aPO_5$ oder $3\,RO\,.\,P_3O_{15}$,
die tetrametaphosphorsauren Salze $4\,RO\,.\,4\,{}_aPO_5$ oder $4\,RO\,.\,P_4O_{20}$,
die hexametaphosphorsauren Salze $6\,RO\,.\,6\,{}_aPO_5$ oder $6\,RO\,.\,P_6O_{30}$.

Wir haben bis jetzt sonst keine 4- oder 6basische Säure kennen gelernt, und ihre Existenz dürfte noch weiter zu beweisen seyn. Frägt man weiter nach der Ursache, welche die Bildung bald einer einbasischen und wieder einer sechsbasischen Säure veranlasst, so findet Fleitmann sie in der Beschaffenheit der Basen, und ihrer Fähigkeit sich zu 2 oder 3 u. s. w. Atomen zu gruppiren. Wenn daher beim Glühen von Kupferoxyd oder Zinkoxyd z. B. mit Phosphorsäure sich die als Bimetaphosphorsäure bezeichnete Säure bildet, so nimmt Fleitmann an, dass das Kupferoxyd die Neigung besitze, Doppelatome zu bilden. Da aber das Factum der Existenz der Säure P_2O_{10} doch noch nicht unzweifelhaft ist, so erscheint es gewagt, auf diese Hypothese eine andere zu gründen.

Die wesentlichen Eigenschaften der verschiedenartigen $_a$phosphorsauren Salze lassen sich in Folgendem zusammenfassen.

Monometaphosphorsäure. Die in der unlöslichen Modification des Graham'schen Natronsalzes enthaltene Säure, entsteht hauptsächlich beim Glühen von saurem phosphorsaurem Kali oder Natron, oder wenn ein Salz dieser Basen, welches eine flüchtige Säure enthält, mit mindestens 1 Aeq. Phosphorsäure geglüht wird. Das monometaphosphorsaure Ammoniak bildet sich aus dem bimetaphosphorsauren bei Einwirkung einer Temperatur von 250° C. Hierher gehören weiter manche der von Maddrell dargestellten Salze; ob die von ihm aus Phosphorsäure mit Baryt, Kalk, Kobaltoxydul, Nickeloxydul, Kupferoxyd und anderen Basen dargestellten Salze auch in diese Reihe gehören, ist nicht entschieden, bei manchen derselben zweifelhaft.

Die monometaphosphorsauren Salze, besonders die der Alkalien ($RO\,.\,{}_aPO_5$), sind durch ihre Unlöslichkeit in Wasser ausgezeichnet,

von verdünnten Säuren werden sie meistens gelöst; es sind bis jetzt keine Doppelverbindungen derselben dargestellt.

Die Bimetaphosphorsäure entsteht, nach Fleitmann, hauptsächlich, wenn 1 Aeq. der isomorphen Basen Kupferoxyd, Zinkoxyd oder Manganoxydul oder deren Salze mit flüchtiger Säure mit mindestens 1 Aeq. gewöhnlicher Phosphorsäure hinreichend stark, auf 300 bis 350°C., erhitzt wird. Diese Säure soll sich nicht beim Schmelzen mit anderen Basen bilden. Ob die durch Erhitzen von Kobaltoxydul, Nickeloxydul, Baryt, Strontian und Kalk mit Phosphorsäure dargestellten Salze auch diese, oder ob sie eine andere Modification der Säure enthalten, ist nicht ermittelt, weil die Säure dieser Salze nicht auf Alkalien übertragen werden konnte.

Das bimetaphosphorsaure Kupferoxyd wird durch Schwefelwasserstoff auch bei längerer Einwirkung nicht zerlegt; die Schwefelalkalimetalle zerlegen das Salz, am leichtesten das Schwefelammonium, am langsamsten das Schwefelkalium; die so dargestellten bimetaphosphorsauren Alkalien sind in Wasser löslich und krystallisirbar, und mittelst doppelter Zersetzung derselben lassen sich die übrigen bimetaphosphorsauren Salze erhalten. Die Bleisalze werden sogleich gefällt, beim Mischen mit den Lösungen anderer Salze scheiden sich die neuen Verbindungen meist langsam und dann in der Regel krystallinisch aus den Flüssigkeiten ab, besonders leicht auf Zusatz von Weingeist. Einmal abgeschieden, sind sie in der überstehenden Flüssigkeit fast unlöslich; auch in Wasser oder in verdünnten Säuren lösen sie sich nur wenig, in Weingeist gar nicht; durch Einwirkung von kohlensaurem Alkali werden sie meistens unter Rückbildung von bimetaphosphorsaurem Alkali zersetzt.

Die Bimetaphosphorsäure hat grosse Neigung, Doppelsalze zu bilden; die meisten derselben sind so zusammengesetzt, dass sie auf $2\,PO_5$ je 1 Aeq. der Basen (RO . R′O) enthalten; die meisten einfachen Salze verbinden sich in dieser Weise mit einander; diese Doppelverbindungen sind in der Regel weniger leicht löslich als die der Trimetaphosphorsäure. Die Verbindungen der Säure mit Ammoniak und Kupferoxyd oder einem anderen Oxyd der Magnesiagruppe sind krystallisirbar, sie enthalten verschiedene Mengen Krystallwasser; dasselbe Doppelsalz zeigt oft bei seiner Bildung unter verschiedenen Umständen einen verschiedenen Wassergehalt; die Salze verwittern zum Theil schon an der Luft; bei 100° C. oder im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, werden sie nicht wasserfrei erhalten, zeigen hiernach aber auch keinen constanten Wassergehalt, was seinen Grund in einer nicht näher nachgewiesenen Zersetzung zu haben scheint.

Das Natronsalz bildet mit dem Barytsalz keine Doppelverbindung, dagegen nimmt das Silbersalz ziemlich bedeutende Mengen Natronsalz auf; Ammoniaksalz bildet weder mit Baryt- noch mit Silberoxydsalz ein Doppelsalz.

Verbindungen der schwächeren Basen, wie Eisenoxyd und andere, mit Bimetaphosphorsäure sind noch nicht dargestellt.

Die trimetaphosphorsauren Salze sind von Fleitmann und Henneberg dargestellt und untersucht; von diesen Salzen ist nur das krystallisirbare Natronsalz direct erhalten, und zwar durch allmäliges Abkühlen einer geschmolzenen Mischung von gleichen Aequivalenten Natron und Phosphorsäure. Indem hier die Masse sehr langsam

erkaltet, hat das trimetaphosphorsaure Natron hinreichend Zeit, sich bei einem mittleren Hitzgrad zu bilden und krystallinisch abzuscheiden, während bei höherer oder bei weniger hoher Temperatur die glasige oder die unlösliche Modification des Natronsalzes entstehen würde. Eine andere Art, jenes Salz darzustellen, ist nicht bekannt. Aus dem Natronsalz werden nun durch doppelte Zersetzung die übrigen trimetaphosphorsauren Salze erhalten; diese sind krystallisirbar und löslich; das Natronsalz fällt daher nicht die Salze der erdigen Alkalien und der meisten schweren Metalloxyde, auch nicht salpetersaures Silberoxyd oder salpetersaures Bleioxyd; essigsaures Bleioxyd wird aber gefällt, und die Lösungen von salpetersaurem Quecksilberoxyd und Oxydul werden nach einiger Zeit getrübt. Die Verbindung der Trimetaphosphorsäure mit den erdigen Alkalien und schweren Metalloxyden werden erhalten, wenn lösliche schwefelsaure Salze oder Metallchloride mit trimetaphosphorsaurem Natron in Lösung gemischt werden. Sie scheiden sich nach einiger Zeit meist krystallinisch aus, und selbst das Silbersalz kann krystallisirt erhalten werden. Viele Salze enthalten Krystallwasser, welches sie bei 100° C. oft nicht vollständig verlieren. Die Menge des in den lufttrockenen oder in den bei 100° C. getrockneten Salzen enthaltenen Krystallwassers lässt sich oft nur in Verbindung mit 3 Aeq. Metalloxyd in ganzen Zahlen ausdrücken. So ist in dem bei 100° C. getrockneten Silbersalz $(3\,AgO\,.\,3\,{}_aPO_5) + 2\,HO$; in dem lufttrockenen Barytsalz ist $(3\,BaO\,.\,3\,{}_aPO_5 + 4\,HO)$; in dem lufttrockenen Baryt-Natronsalz $(2\,BaO, NaO + 3\,{}_aPO_5) + 8\,HO$; in dem bei 100° C. getrockneten Natronsalz ist nur $(3\,NaO\,.\,3\,{}_aPO_5) + \frac{1}{2}\,HO$. Diese Thatsachen, verbunden mit der Zusammensetzung der Doppelsalze der Säure, veranlassten Fleitmann, das Atomgewicht der Säure zu $3\,PO_5$ oder P_3O_{15} zu setzen.

Die Trimetaphosphorsäure bildet Doppelsalze, welche alle auf 2 Aeq. des einen Metalloxyds (RO), 1 Aeq. eines zweiten Metalloxyds R′O enthalten, so dass sie auch, wenn man $RO\,.\,{}_aPO_5$ als ${}_a$phosphorsaures Salz bezeichnen will, als Verbindungen von zwei Aeq. ${}_a$phosphorsaurem Salz der Base RO mit 1 Aeq. ${}_a$Phosphat der Base R′O angesehen werden können. Man erhält die Doppelsalze durch Zusammenmischen der Salzlösungen in den passenden Verhältnissen. Die Trimetaphosphorsäure lässt sich aus dem Silbersalz durch Schwefelwasserstoff ohne Veränderung abscheiden; mit kohlensaurem Natron gesättigt, entsteht wieder trimetaphosphorsaures Natron.

Die Salze dieser Säuremodification unterscheiden sich von den Salzen der Monometaphosphorsäure und der Hexametaphosphorsäure durch ihre Löslickeit und Krystallisirbarkeit; von den bimetaphosphorsauren Salzen, die auch krystallisirbar sind, unterscheiden sie sich durch die Krystallform und den Löslichkeitsgrad, indem namentlich die löslichen Salze der Erdalkalien und der meisten schweren Metalloxyde, doch mit Ausnahme des essigsauren Bleioxyds, durch trimetaphosphorsaures Natron nicht gefällt werden, zum Theil zeigen sich Unterschiede in dem Wassergehalt der Krystalle, namentlich aber ist die Zusammensetzung der Doppelsalze dieser Säuremodification wesentlich verschieden.

Die tetrametaphosphorsauren Salze sind von Fleitmann dargestellt; sie bilden sich bei der Einwirkung von Bleioxyd, Wismuth-

oxyd oder Kadmiumoxyd, oder eines Gemenges von Kupferoxyd und Natron zu gleichen Aequivalenten, auf Phosphorsäure bei höherer Temperatur. Durch Zersetzung der erwähnten, auf trockenem Wege dargestellten Salze mittelst Schwefelnatrium ist das tetrametaphosphorsaure Natronsalz im unreinen Zustande als eine zähe, wie Kautschuk elastische Masse erhalten; diese kautschukähnliche Beschaffenheit der concentrirten, wie die schleimige Beschaffenheit der verdünnten Lösung ist charakteristisch für diese Säuremodification, von der noch weniger mit Sicherheit bekannt ist, als von den anderen Metaphosphorsäuren.

Hexametaphosphorsaure Salze nennt Fleitmann die gewöhnlichen $_a$phosphorsauren Salze Graham's, welche die Säuremodification enthalten, die in dem frisch geglühten Phosphorsäurehydrat enthalten ist, und in dem glasigen Natronsalz, wie es durch rasches Abkühlen des geschmolzenen Salzes entsteht, und die sich auch beim Erhitzen von Silberoxyd mit Phosphorsäure bildet.

Das glasige amorphe Natronsalz dieser Säure ist zerfliesslich und nicht krystallisirbar; die Lösung desselben fällt die erdigen Alkalien und die schweren Metalloxyde; die Niederschläge werden beim Stehen und beim Schütteln oder durch Erhitzen unter Wasser oft harzartig oder sie bilden eine terpentinartige Masse. Ein Ueberschuss des Natronsalzes löst den Niederschlag oft wieder auf.

Mit Chlorbarium gefällt, entsteht aus dem Natronsalz, während die Flüssigkeit sauer wird, ein Niederschlag, der sich im überschüssigen Natronsalz löst, durch Ammoniak nicht wieder gefällt und beim Stehen nicht ölartig wird.

Chlorcalcium verhält sich ähnlich wie Chlorbarium; der Niederschlag wird aber beim Schütteln schon in der Kälte zu einer terpentinartigen Masse.

Schwefelsaure Magnesia für sich fällt das Natronsalz nicht; wenn wenig Natronsalz genommen war, entsteht auf Zusatz von Ammoniak ein Niederschlag, der in Chlorammonium löslich ist; bei Gegenwart von überschüssigem $_a$phosphorsaurem Natron bringt Ammoniak keine Trübung hervor.

Salpetersaures Quecksilberoxydul und Quecksilberoxyd, Kupfer-, Nickel- und Kobaltchlorid, schwefelsaures Manganoxydul und salpetersaures Wismuthoxyd geben Niederschläge, welche beim Schütteln, zum Theil beim Erhitzen harzartig oder ölartig werden und in überschüssigem Natronsalz löslich sind.

Quecksilberchlorid, so wie die schwefelsauren Salze von Kupfer- und Zinkoxyd, von Nickel-, Kobalt- und Eisenoxydul werden von $_a$phosphorsaurem Alkali nicht gefällt.

Blei- und Silbersalz wird durch das Natronsalz gefällt; die anfangs weissen und voluminösen Niederschläge werden harzartig, und sind im Ueberschuss von $_a$phosphorsaurem Alkali löslich.

Nach Fleitmann existiren vielleicht Doppelsalze dieser Säure, welche zwei Basen im Aequivalentenverhältniss wie 5 : 1 enthalten, daher er das Atomgewicht der Säure $= 6\ {}_aPO_5 = P_6O_{30}$ annimmt.

Wenn nun die Salze derselben Basen mit den verschiedenen Modificationen der $_a$Phosphorsäure in ihren chemischen wie physikalischen Eigenschaften oft solche Unterschiede zeigen, wie sie sonst nur bei den Salzen der verschiedenartigsten Säuren vorkommen, so besitzen sie doch auch übereinstimmende Eigenschaften; so fällen alle die verschiedenen

$_a$phosphorsauren Salze, wenn sie mit Essigsäure versetzt sind, die Lösung von Eiweiss; sie fällen, wenn sie löslich sind, salpetersaures Silberoxyd weiss, meistens sogleich; die meisten Salze werden beim Kochen mit verdünnten Säuren, alle ohne Ausnahme beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure zu gewöhnlicher Phosphorsäure, welche dann in saurer Lösung mit molybdänsaurem Ammoniak die ausgezeichnete Reaction giebt, und durch Chlormagnesium-Chlorammonium aus der ammoniakalischen Lösung vollständig gefällt werden kann.

$_a$Phosphorsaures Ammoniak. 1) Monometaphosphorsaures Ammoniak. Dieses bildet sich beim anhaltenden Erhitzen des dimetaphosphorsauren Salzes auf 200 bis 250° C. Es ist fast unlöslich in Wasser (Fleitmann).

2) Bimetaphosphorsaures Ammoniak: $2\,NH_4O\,.\,2\,{}_aPO_5$. Wird das entsprechende Kupferoxydsalz mit Einfach-Schwefelammonium, dem etwas freies Ammoniak zugesetzt ist, digerirt, so zersetzt es sich leicht; die vom Schwefelkupfer abfiltrirte Lösung wird im concentrirten Zustande mit Alkohol versetzt, worauf sich das Ammoniaksalz in kurzen Säulen des 2- und 1gliedrigen Systems abscheidet; es löst sich in 15 Thln. Wasser, in kaltem wie in heissem gleich stark; lässt sich auf 300° C. erhitzen, ohne Ammoniak zu verlieren; wird es anhaltend auf 200 bis 250° C. erhitzt, so wird es undurchsichtig, ohne an Gewicht zu verlieren, und geht in unlösliches (monometaphosphorsaures) Salz über (Fleitmann).

3) Hexametaphosphorsaures Ammoniak. Die Lösung dieses metaphosphorsauren Salzes von Graham wird beim Sättigen der zerfliesslichen $_a$Phosphorsäure mit Ammoniak erhalten; beim Abdampfen der Lösung bildet sich sogleich saures $_a$phosphorsaures Ammoniak.

$_a$Phosphorsaurer Baryt. 1) Maddrell's Salz. In überschüssiger $_c$Phosphorsäure gelöster kohlensaurer Baryt giebt nach dem Abdampfen und Erhitzen auf 316° C. $_a$phosphorsauren (wahrscheinlich monometaphosphorsauren) Baryt als ein weisses Pulver, welches bei Einwirkung verdünnter Säuren sich nicht verändert, sondern erst durch warme concentrirte Schwefelsäure zersetzt wird. Da das Salz auch nicht beim Digeriren mit kohlensaurem Alkali zerlegt wird, so lässt sich die darin enthaltene Säuremodification nicht mit Sicherheit bestimmen.

2) Bimetaphosphorsaurer Baryt: $2\,BaO\,.\,2\,{}_aPO_5 + 4\,HO$ (lufttrocken). Aus einer ziemlich concentrirten Lösung des betreffenden Natronsalzes scheidet es sich auf Zusatz von Chlorbarium beim Stehen bald in kurzen spiessigen Krystallen ab; aus gelöstem Ammoniaksalz fällt es bei Zusatz von Chlorbarium sogleich krystallinisch nieder. Es ist in Wasser sehr schwer löslich; wird durch concentrirte Salpetersäure oder Salzsäure selbst beim Kochen nicht zerlegt; mit concentrirter Schwefelsäure zersetzt es sich leicht; beim Digeriren mit gelöstem kohlensauren Natron bildet sich bimetaphosphorsaures Natron.

Das Barytsalz verliert das Krystallwasser bei 150° C. noch nicht vollständig; beim Glühen wird es, ohne zu schmelzen, wasserfrei; es enthält dann nicht mehr Bimetaphosphorsäure, ist nun unlöslich in Wasser, und wird von kohlensaurem Natron nicht mehr zerlegt.

3) Trimetaphosphorsaurer Baryt: $3\,BaO\,.\,3\,{}_aPO_5 + 6\,HO$. Um reines Barytsalz zu erhalten, wird die Lösung von 1 Thl. Natronsalz in 10 bis 15 Thln. Wasser mit 2 bis 3 Thln. Chlorbarium in fast gesättigter Lösung versetzt; bildet sich hiebei schon ein schwacher

Niederschlag, so wird abfiltrirt; beim ruhigen Stehen des Filtrats scheidet sich das Salz in schönen schiefen rhombischen Prismen ab, die bei 100^0 C. $^2/_3$ ihres Wassergehalts verlieren; der letzte Antheil des Wassers geht erst bei höherer Temperatur unter Aufblähen des Salzes fort. Durch Rothglühhitze wird es, ohne zu schmelzen, in Säuren unlöslich.

Das ungeglühte Salz ist in Wasser etwas leichter löslich, als der bimetaphosphorsaure Baryt; es giebt beim Digeriren mit kohlensaurem Natron trimetaphosphorsaures Natron.

4) Hexametaphosphorsaurer Baryt. Beim Fällen von hexametaphosphorsaurem Natron (dem glasigen Natronsalz von Graham) mit Chlorbarium ist der Niederschlag gallertartig und wird nach dem Trocknen durchscheinend und spröde. Das Salz ist weder in reinem noch in Salmiak haltendem Wasser löslich; es löst sich leicht in Salpetersäure. Beim Glühen verliert es Wasser, ohne vollständig zu schmelzen, und löst sich darnach schwierig in Salpetersäure.

Durch anhaltendes Kochen mit Wasser wird das Salz zersetzt, indem sich unter Aufnahme von Wasser saurer $_a$phosphorsaurer Baryt bildet, und in dem Maasse, als dieses Salz entsteht, löst die Masse sich auf. Hat sich etwas von dem sauren Salz erst gebildet, so befördert dessen Gegenwart wesentlich die Umwandlung des noch unveränderten hexametaphosphorsauren Baryts.

$_a$Phosphorsaures Bleioxyd. 1) Bimetaphosphorsaures Bleioxyd: $2\,PbO \,.\, 2\,{}_aPO_5$. Beim Vermischen einer verdünnten Lösung von bimetaphosphorsaurem Natron mit gelöstem überschüssigen salpetersauren Bleioxyd scheidet sich das Salz nach kurzem Stehen in kleinen aber ziemlich deutlichen Krystallen ab. Beim Fällen des metaphosphorsauren Ammoniaksalzes mit Bleisalz wird es sogleich als ein amorpher Niederschlag erhalten.

Das Salz enthält immer noch etwas salpetersaures Bleioxyd, es ist wasserfrei, in Wasser beinahe unlöslich, in der Glühhitze schmilzt es, ohne sich aufzublähen, und erstarrt beim Erkalten zu einem durchsichtigen Glase (Fleitmann).

2) Trimetaphosphorsaures Bleioxyd: $3\,PbO \,.\, 3\,{}_aPO_5 + 3\,HO$. Wird das Natronsalz mit essigsaurem Bleioxyd gefällt, so ist der Niederschlag basisch und die Flüssigkeit enthält freie Säure. Um das neutrale Salz zu erhalten, wird eine mässig concentrirte Lösung von trimetaphosphorsaurem Natron mit der äquivalenten Menge von salpetersaurem Bleioxyd versetzt; trübt sich die Flüssigkeit, so wird sie filtrirt; beim Stehen scheidet sich das Salz in kleinen Krystallen aus, die in Wasser sehr wenig löslich sind; das Krystallwasser entweicht beim Erhitzen des Salzes unter Aufblähen. (Fleitmann und Henneberg.)

3) Tetrametaphosphorsaures Bleioxyd: $4\,PbO \,.\, 4\,{}_aPO_5$. Wird Bleioxyd mit überschüssiger Phosphorsäure eingedampft und längere Zeit erhitzt, so scheidet sich im Anfang ein Salz ab, welches sich jedoch schnell und vollständig wieder in der überschüssigen Säure löst; beim langsamen Erkalten der geschmolzenen Masse krystallisirt es dann in grossen durchsichtigen prismatischen Säulen, welche in einer amorphen glasigen, Bleioxyd enthaltenden Masse eingeschlossen sind. Durch Behandeln mit kaltem Wasser lässt sich die glasartige Masse entfernen, um so schwieriger, je mehr Bleioxyd sie enthält. Hiebei bleibt das tetrametaphosphorsaure Bleioxyd dann zurück. Es ist unlöslich in

Wasser, in der Glühhitze schmilzt es und bildet beim raschen Erkalten eine amorphe Glasmasse.

Dieses Bleisalz wird durch Schwefelammonium und Einfach-Schwefelnatrium schon in der Kälte zerlegt, und hiebei bildet sich das betreffende Alkalisalz. Durch Erhitzen mit verdünnten Säuren wird das tetrametaphosphorsaure Bleioxyd viel leichter zersetzt und aufgelöst, als die bimetaphosphorsauren Salze (Fleitmann).

4) Hexametaphosphorsaures (?) Bleioxyd. Salpetersaures Bleioxyd mit $_a$Phosphorsäure und dann mit Ammoniak versetzt, giebt einen voluminösen, in überschüssigem Ammoniak nicht löslichen Niederschlag.

Das Natronsalz wird durch essigsaures Bleioxyd gefällt; der voluminöse Niederschlag ballt sich beim Schütteln zusammen, beim Stehen wird er harzartig, in überschüssigem Natronsalz ist er löslich (H. Rose).

5) $_a$Phosphorsaures-Bleioxyd-Ammoniak; bimetaphosphorsaures Salz: $\left\{ \begin{matrix} PbO \\ NH_4O \end{matrix} \right\} . 2\ {}_aPO_5$. Dieses Doppelsalz entsteht, wenn das unlösliche bimetaphosphorsaure Bleioxyd mit überschüssigem bimetaphosphorsauren Ammoniak übergossen wird; das Bleisalz verwandelt sich dabei in das Doppelsalz, welches flimmernde Krystallblättchen bildet. Dieselbe Verbindung wird auch beim Fällen von salpetersaurem Bleioxyd mit überschüssigem Ammoniaksalz erhalten.

Das Doppelsalz ist in Wasser schwer löslich, von Säuren wird es nur schwierig angegriffen; bei 150° C. verliert es nicht am Gewicht; erst bei anhaltendem Glühen geht das Ammoniak fort (Fleitmann).

$_a$Phosphorsaures Chromoxyd von Madrell: $Cr_2O_3 . 3\ {}_aPO_5$. In überschüssiger $_c$Phosphorsäure gelöstes Chromoxyd giebt beim Abdampfen nach anhaltendem Erhitzen auf 316° C. ein wasserfreies grünes Salz, welches in Wasser wie in Säuren ganz unlöslich ist.

$_a$Phosphorsaures Eisenoxyd: $Fe_2O_3 . 3\ {}_aPO_5$. Eisenchlorid wird mit überschüssiger $_a$Phosphorsäure abgedampft und anhaltend auf 316° C. erhitzt; das sich ausscheidende weisse Pulver ist unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren; concentrirte Schwefelsäure zerlegt es (Maddrell).

$_a$Phosphorsaures Kadmiumoxyd. Wird Kadmiumoxyd mit überschüssiger Phosphorsäure zusammengeschmolzen, so scheidet sich ein unlösliches Salz ab, welches beim Zersetzen mit Schwefelalkalimetall tetrametaphosphorsaures Salz giebt. (Fleitmann.)

Wird salpetersaures Kadmiumoxyd mit $_a$Phosphorsäure und dann mit Ammoniak versetzt, so bildet sich ein Niederschlag, der sich bei Ueberschuss von Ammoniak löst; wenn die ammoniakalische Lösung der Luft ausgesetzt wird, so scheidet es sich wieder ab (Persoz).

$_a$Phosphorsaures Kali. 1) Monometaphosphorsaures Kali: $KO . {}_aPO_5$. Wenn das saure $_c$phosphorsaure Kali bis nahe zum Glühen erhitzt wird, so verwandelt es sich, ohne zu schmelzen, in unlösliches $_a$phosphorsaures Salz; stärker erhitzt, schmilzt es, ohne dabei weiter eine Veränderung zu erleiden (Graham). Das Salz wird auch erhalten, indem man 2 Thle. chlorsaures Kali mit 1 Thl. syrupdicker Phosphorsäure eindampft und stark glüht; beim Behandeln der Masse mit Wasser bleibt es als ein weisses Pulver zurück (Maddrell). Es ist fast unlöslich in Wasser; von verdünnten und concentrirten Säu-

ren wird es gelöst. Die Lösung des Salzes in Essigsäure fällt Chlorbarium, essigsaures Bleioxyd und salpetersaures Silberoxyd.

2) Bimetaphosphorsaures Kali: $2\,KO\,.\,2\,{}_aPO_5 + 2\,HO$. Zur Darstellung des Salzes wird das auf trockenem Wege dargestellte bimetaphosphorsaure Kupferoxyd mit einer Lösung von reinem Einfach-Schwefelkalium, die nur noch wenig Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium enthalten darf, digerirt und bis nahe zum Sieden erhitzt; hiebei wird das Kupfersalz vollständig zersetzt. Wird dem Filtrat etwas Weingeist zugemischt, so scheidet sich eine concentrirte Lösung des Kalisalzes ab, welche nach einiger Zeit vollständig krystallisirt.

Das Salz ist in 1,2 kaltem oder heissem Wasser löslich; die Lösung schmeckt salzig und etwas bitter; bei 100° C. verliert es alles Krystallwasser ohne Umwandlung der Bimetaphosphorsäure.

Das bimetaphosphorsaure Kali wird schon bei schwacher Glühhitze zersetzt, indem sich Monometaphosphorsäure bildet; es schmilzt erst bei anfangender Weissglühhitze, und erstarrt dann auch beim raschen Erkalten krystallinisch; das Salz ist wieder monometaphosphorsaures Kali (Fleitmann).

3) ${}_a$Phosphorsaures Kali-Ammoniak. Bimetaphosphorsaures Salz. Werden Lösungen von 1 Aeq. Kalisalz und 1 Aeq. Ammoniaksalz der Bimetaphosphorsäure mit einander gemengt und verdunstet, so krystallisirt zuerst ein kalireiches Salz: $\left\{\begin{matrix}3\,KO\\ NH_4O\end{matrix}\right\}.\,4\,{}_aPO_5 + 4\,HO$; später krystallisirt ein Salz mit mehr Ammoniak, welches der Formel $\left\{\begin{matrix}2\,KO\\ 5\,NH_4O\end{matrix}\right\}.\,7\,{}_aPO_5$ entspricht; im reinsten Zustande wahrscheinlich $\left\{\begin{matrix}KO\\ 3\,NH_4\end{matrix}\right\}.\,4\,{}_aPO_5$.

Das erste Salz enthält dieselbe Menge Krystallwasser wie das Kalisalz, dieses geht bei 150° C. vollständig fort; die Krystalle des zweiten Salzes sind wie das reine Ammoniaksalz wasserfrei (Fleitmann).

Das Ammoniak-Kali Doppelsalz zeigt weniger einfache und weniger constante Verhältnisse als die übrigen Verbindungen dieser Säure, was vielleicht seinen Grund in der Isomorphie der Basen hat (Fleitmann).

${}_a$Phosphorsaurer Kalk: $CaO\,.\,{}_aPO_5$. Durch Auflösen von kohlensaurem Kalk in ${}_c$Phosphorsäure, Abdampfen und Erhitzen auf 316° C. wird ein unlösliches weisses Pulver erhalten, welches von Wasser und von verdünnten Säuren nicht verändert, durch concentrirte Schwefelsäure jedoch zersetzt wird (Maddrell).

Beim Digeriren mit kohlensaurem Alkali wird diese Verbindung nicht zerlegt, so dass sich die darin enthaltene Säure nicht auf andere Basen übertragen lässt (Fleitmann).

2) Bimetaphosphorsaurer Kalk: $2\,CaO\,.\,2\,{}_aPO_5 + 4\,HO$. Die Lösung von Chlorcalcium fällt die bimetaphosphorsauren Alkalien; der aus dem Ammoniaksalz erhaltene Niederschlag enthält immer Ammoniak. Das Salz wird durch Fällen des Kali- oder Natronsalzes mit überschüssigem Chlorcalcium rein erhalten; es scheidet sich hiebei krystallinisch ab; ist unlöslich in Wasser, und wird selbst von concentrirter Salzsäure oder Salpetersäure nur wenig angegriffen; concentrirte Schwefelsäure zersetzt es vollständig in der Wärme. Das Kry-

stallwasser geht vollständig erst beim Glühen fort; das geglühte Salz enthält nicht mehr Bimetaphosphorsäure, und wird beim Digeriren mit kohlensaurem Alkali nicht mehr zersetzt (Fleitmann).

Bimetaphosphorsaurer Kalk-Ammoniak: $\left\{\begin{matrix} CaO \\ NH_4O \end{matrix}\right\} \cdot 2\, {}_aPO_5 + 2\, HO$. Der aus dem Ammoniaksalz dargestellte Niederschlag enthält selbst bei Ueberschuss von Chlorcalcium Ammoniak; wird das Ammoniaksalz im Ueberschuss genommen und mit Chlorcalcium versetzt, so scheidet sich auf Zusatz von Weingeist das Doppelsalz in spiessigen Krystallen aus. Es ist in Wasser schwer löslich; gegen Säuren verhält es sich wie das reine Kalksalz; erst beim Glühen geht das Krystallwasser vollständig fort.

${}_a$Phosphorsaures Kobaltoxydul: $CoO \cdot {}_aPO_5$. Wird schwefelsaures Kobaltoxydul mit überschüssiger ${}_c$Phosphorsäure auf 316° C. erhitzt, so scheidet sich das Kobaltoxydulsalz als ein rosenrothes Pulver ab; es ist unlöslich in Wasser und in verdünnten Säuren; durch Schwefelsäure wird es in der Wärme zersetzt; beim Digeriren mit Schwefelammonium wirkt dieses auch nach längerer Zeit kaum merkbar ein (Maddrell).

2) Hexametaphosphorsaures Salz. Das entsprechende Natronsalz fällt das Kobaltchlorür, aber nicht das schwefelsaure Kobaltoxydul. Der Niederschlag ist roth; beim Schütteln verwandelt er sich in schwere ölartige Tropfen; im überschüssigen Natronsalz ist er löslich (Rose).

${}_a$Phosphorsaures Kupferoxyd. 1) Wasserfreies bimetaphosphorsaures Kupferoxyd: $2\, CuO \cdot 2\, {}_aPO_5$. Dieses unlösliche Kupfersalz ist zuerst von Maddrell dargestellt, indem er Kupferoxyd oder ein Kupfersalz mit überschüssiger Phosphorsäure erhitzte und die Temperatur der Masse längere Zeit auf 316° C. etwa hielt. Fleitmann hat durch Zersetzung dieses Kupfersalzes die verschiedenen bimetaphosphorsauren Verbindungen dargestellt, und er nimmt an, dass dieses Kupfersalz selbst schon die genannte Säuremodification enthalte. Zur Darstellung des Kupfersalzes wird schwefelsaures Kupferoxyd mit überschüssiger Phosphorsäure eine Zeitlang auf 316° C. erhitzt (Maddrell). Die Ausbeute ist bei diesem Verfahren sehr verschieden nach dem Verhältniss zwischen Kupfersalz und Phosphorsäure, und dem Grad und der Dauer der Erhitzung; bei zu viel Phosphorsäure oder bei zu starkem Erhitzen bildet sich wenig bimetaphosphorsaures Kupferoxyd. Am besten wird schwefelsaures oder salpetersaures Salz, oder reines Kupferoxyd mit so viel wässeriger Phosphorsäure zusammengebracht, dass auf 4 Aeq. Metalloxyd 5 Aeq. Säure kommen: $(4\, CuO : 5\, PO_5)$. Das Gemenge wird eingedampft, und wenn es dickflüssig wird, scheidet sich zuerst neutrales ${}_c$phosphorsaures Kupferoxyd als blaues amorphes Salz aus. Beim weiteren Erhitzen löst das Salz sich wieder, und dann gesteht die Masse zum zweiten Mal durch Bildung von bläulich weissem pyrophosphorsauren Salz. Bei weiterem Erhitzen bildet sich, unter lebhaftem Spritzen, die bimetaphosphorsaure Verbindung; die Masse muss dann fortwährend gerührt werden, um das Anbacken derselben an die Gefässwände zu verhindern, was die nachherige Behandlung mit Wasser schwieriger machen würde. Zuletzt wird die Temperatur auf etwa 350° gesteigert und so lange unterhalten, bis die Masse nicht mehr spritzt und bis Phosphorsäure in

dicken Nebeln zu verdampfen anfängt. Nachdem die Masse dann erkaltet ist, wird sie mit kaltem Wasser ausgewaschen, so lange das Waschwasser noch sauer reagirt. Bei vorsichtigem Verfahren bleibt das angewandte Kupferoxyd fast vollständig als pulveriges, undeutlich krystallinisches bimetaphosphorsaures Salz zurück.

Wenn zur Darstellung des Salzes ein grösserer Ueberschuss von Phosphorsäure genommen ist, und man zuletzt, sobald sich das bimetaphosphorsaure Kupferoxyd gebildet hat, so stark erhitzt, wie es auf einer gewöhnlichen Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge möglich ist, so löst sich das abgeschiedene Kupfersalz wieder auf; lässt man dann die Temperatur ganz allmälig sinken, so dass die freie Phosphorsäure noch verdampfen kann, so scheidet sich das bimetaphosphorsaure Kupferoxyd in glänzenden Kryställchen ab, die um so grösser und deutlicher sind, je langsamer die Masse abkühlen konnte. Wird die stark erhitzte Masse dagegen rasch abgekühlt, so bildet sich nur eine glasige, vollständig in Wasser lösliche Masse, und es entsteht kein unlösliches Kupfersalz.

Das wasserfreie bimetaphosphorsaure Kupferoxyd ist bläulich weiss, in Wasser ganz unlöslich, fast ebenso unlöslich in den meisten, selbst in concentrirten Säuren und Alkalien, nur in Ammoniak löst es sich in der Wärme leicht und ohne Umsetzung der Säure; Schwefelnatrium zeigt in der Kälte nur schwache Einwirkung, beim Erwärmen bewirkt es leicht vollständige Zersetzung des Salzes; Schwefelammonium und Schwefelkalium wirken ähnlich, zersetzen es aber weniger leicht; hiebei entsteht immer bimetaphosphorsaures Alkali. Concentrirte Schwefelsäure zersetzt es in der Wärme leicht unter Bildung von $_c$Phosphorsäure (Fleitmann).

2) Krystallisirtes bimetaphosphorsaures Kupferoxyd: $2\,CuO\,.\,2\,{}_aPO_5 + 8\,HO$. Beim Vermischen ziemlich concentrirter Lösungen von Kupferchlorid und Natronsalz setzt sich das Kupfersalz in kleinen niedlichen Krystallen bald fest an die Gefässwandungen ab; bei Anwendung von verdünnten Lösungen scheidet es sich leicht auf Zusatz von Weingeist ab.

Bei Anwendung von schwefelsaurem Kupferoxyd statt Kupferchlorid bleibt die Lösung nach dem Mischen der Salze auch nach mehreren Tagen noch klar, und erst beim Abdampfen oder bei Zusatz von Weingeist scheidet sich das Salz ab; einmal abgeschieden, ist es in der überstehenden Flüssigkeit unlöslich.

Das Salz ist hellblau, es ist unlöslich; das Krystallwasser geht bei 100° C. nicht fort (Fleitmann).

Bimetaphosphorsaures Kupferoxyd-Ammoniak: $\left\{\begin{matrix} CuO \\ NH_4O \end{matrix}\right\} . 2\,{}_aPO_5 + 4\,HO$. Werden ziemlich concentrirte Lösungen von überschüssigem bimetaphosphorsaurem Ammoniak und Kupferchlorid gemischt, so scheidet sich auf Zusatz von Weingeist das Doppelsalz in verworrenen nadelförmigen Krystallen ab.

Es ist lebhaft blau, schwerlöslich in Wasser; die Krystalle verlieren schon bei gewöhnlicher Temperatur etwas Wasser; bei 100° C. halten sie noch 2 Aeq. Krystallwasser zurück.

Zuweilen unter nicht näher ermittelten Umständen bilden sich sogleich Krystalle, welche nur 2 Aeq. Wasser enthalten, und diese sind luftbeständig (Fleitmann).

$_a$Phosphorsaure Magnesia. 1) Salz von Maddrell: $MgO . {}_aPO_5$. Kohlensaure Magnesia, in $_c$Phosphorsäure gelöst und nach dem Abdampfen auf 316° C. erhitzt, giebt ein weisses Pulver. Das Salz scheidet sich auch beim starken Abdampfen der unreinen Phosphorsäure aus Knochen ab. Es ist unlöslich in Wasser und in verdünnten Säuren (Maddrell). Es wird durch Digeriren mit kohlensauren oder $_c$phosphorsauren Alkalien nicht zersetzt.

2) Bimetaphosphorsaures Salz: $2 MgO . 2\, {}_aPO_5 + 9 HO . (10 HO)$. Wenn eine concentrirte Lösung von bimetaphosphorsaurem Ammoniak mit Chlormagnesium versetzt wird, so scheidet sich beim Stehen der Flüssigkeit das Magnesiasalz in Krystallkrusten an den Wandungen des Gefässes ab; die Abscheidung wird durch Zusatz von etwas Weingeist beschleunigt; wird der Flüssigkeit viel Weingeist zugesetzt, so scheidet sich das Magnesiasalz in concentrirter Lösung als Syrup ab, der beim längeren Stehen erstarrt.

Das Salz ist unlöslich in Wasser, durch Säuren wird es zersetzt; bei 100° verliert es nur 1 Aeq. Wasser; durch Glühen wird es wasserfrei, ohne jedoch selbst in der heftigsten Rothglühhitze zu schmelzen. Das geglühte Salz wird durch Behandeln mit kohlensaurem Alkali nicht zersetzt; die darin enthaltene Säuremodification ist nicht ermittelt (Fleitmann).

3) Hexametaphosphorsaures Salz. Das gewöhnliche $_a$phosphorsaure Natron fällt die essigsaure Magnesia, aber nicht das schwefelsaure Salz, auch nicht beim Kochen. Der Niederschlag ist klebrig und weich (Graham).

Wird schwefelsaure Magnesia mit nicht zu viel $_a$phosphorsaurem Natron versetzt, so entsteht auf Zusatz von Ammoniak ein Niederschlag, der in Chlorammonium löslich ist (Rose).

$_a$Phosphorsaures Magnesia-Ammoniak. Der Niederschlag, welcher in schwefelsaurer Magnesia bei Zusatz von nicht zu viel $_a$phosphorsaurem Natron und Ammoniak entsteht, und Ammoniak enthält, ist nicht untersucht. Wenn $_a$Phosphorsäure unter Abkühlung des Gefässes in Ammoniak gelöst und dann mit so viel schwefelsaurer Magnesia versetzt wird, dass das Ammoniaksalz vorherrscht, so entsteht ein bleibender Niederschlag in federartigen Flocken, die sich beim Stehen zu einer fadenziehenden, zähen, terpentinartigen Masse vereinigen; nach dem Trocknen ist die Masse durchsichtig und spröde wie Glas. Nach Wach enthält das Salz: $\left\{\begin{matrix} 4\, MgO \\ NH_4O \end{matrix}\right\} . 4\, {}_aPO_5 + 16 HO$.

Es löst sich ziemlich leicht in kaltem Wasser, die Lösung ist neutral; beim Erhitzen derselben scheidet sich eine terpentinartige Masse ab, die sich beim Erkalten wieder löst. Bei anhaltendem Kochen mit Wasser verwandelt es sich in eine undurchsichtige schaumige Masse, ohne sich sonderlich zu lösen. Die klare wässerige Lösung wird durch Weingeist gefällt. Beim Glühen des Salzes entweicht zuerst Wasser und dann Ammoniak, und es bleibt ein unschmelzbarer saurer Rückstand, der sich schwierig in Wasser oder verdünnten Säuren löst.

Das Salz verhält sich wohl wie ein $_a$phosphorsaures Salz, es hat aber mehr Base wie dieses, enthält daher vielleicht etwas $_b$phosphorsaures Salz beigemengt, was seiner Darstellung nach wohl der Fall seyn kann.

$_a$Phosphorsaures Manganoxydul. 1) Wasserfreies bi-

metaphosphorsaures Salz: MnO . $_{a}PO$. Das Salz ist von Maddrell zuerst durch Abdampfen und Erhitzen von schwefelsaurem Manganoxydul mit überschüssiger Phosphorsäure dargestellt. Es kann durch Erhitzen eines Manganoxydulsalzes mit Phosphorsäure in ganz gleicher Weise erhalten werden, wie das analoge Kupfersalz. Das unter den angegebenen Vorsichtsmaassregeln dargestellte Manganoxydulsalz scheidet sich leicht aus der überschüssigen Phosphorsäuremasse aus, weil es darin weniger leicht löslich ist als das Kupfersalz.

Das wasserfreie Manganoxydulsalz ist röthlich weiss, unlöslich in Wasser und in verdünnten Säuren; bei Rothglühhitze schmilzt es nicht. Schwefelnatrium und Schwefelammonium wirken selbst in der Wärme kaum auf das Mangansalz; durch Digeriren mit kohlensaurem Natron wird es zersetzt unter Bildung von bimetaphosphorsaurem Natron, deshalb nimmt Fleitmann in dem Mangansalz dieselbe Säure an.

2) Wasserhaltendes bimetaphosphorsaures Salz: $2\,MnO\,.\,2\,_{a}PO_5 + 8\,HO$. Beim Vermischen von gelöstem Ammoniaksalz mit gelöstem Manganchlorür scheidet sich auf Zusatz von ein wenig Weingeist das bimetaphosphorsaure Manganoxydul in röthlich weissen, wasserhaltenden Krystallen ab. Es ist unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren; beim Glühen verliert es alles Krystallwasser, und das geglühte Salz enthält noch Bimetaphosphorsäure. Durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure, so wie durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali wird es zersetzt (Fleitmann).

$_{a}$Phosphorsaures Natron. Das $_{a}$phosphorsaure Natron wird erhalten durch Glühen von saurem $_{b}$phosphorsaurem $\left\{\begin{matrix}NaO\\HO\end{matrix}\right\}.\,_{b}PO_5$ oder saurem $_{c}$phosphorsaurem Natron $\left\{\begin{matrix}NaO\\2\,HO\end{matrix}\right\}.\,_{c}PO_5$, oder aus dem $_{c}$phosphorsauren Natronammoniak $\left\{\begin{matrix}NaO\\NH_4O\\HO\end{matrix}\right\}.\,_{c}PO_5 + 8\,HO$, dem *Sal microcosmicum*, und besonders vortheilhaft aus dem letzteren Salz, welches leicht rein darzustellen ist. Je nachdem die Zersetzung durch stärkeres oder schwächeres Erhitzen stattfindet, und je nachdem die Masse schneller oder langsamer erkaltet, bilden sich Natronsalze von sehr verschiedenen Eigenschaften, welche nämlich verschiedene Modificationen der $_{a}$Phosphorsäure enthalten, wie Graham zuerst zeigte. Die sauren Natronsalze der $_{b}$- und $_{c}$Phosphorsäure verlieren, einige Zeit über 200 bis 250° C. erhitzt, fast alles Krystallwasser; nachdem es auf 315° C. erhitzt worden ist, enthält es kaum noch $^{1}/_{3}$ Procent Wasser; wird es dann nach dem Erkalten mit Wasser zusammengebracht, so löst sich der grösste Theil desselben als pyrophosphorsaures Natron, während etwas $_{a}$phosphorsaures Salz zurückbleibt. Nachdem das Salz etwas stärker und einige Minnten bis nahe zum Glühen erhitzt ist, hat sich hauptsächlich unlösliches oder monometaphosphorsaures Salz gebildet. Stark geglüht, schmilzt das Salz und giebt nach dem sehr langsamen Erkalten ein krystallisirbares Salz, welches Trimetaphosphorsäure enthält; lässt man es nach dem Schmelzen rasch erkalten, so ist es glasiges hexametaphosphorsaures Natron. Aehnlich verhält sich das mikrokosmische Salz; einer allmälig steigenden Erhitzung ausgesetzt, verliert es zuerst Krystallwasser und Ammoniak, und es bleibt dann ein sehr saures in Wasser lösliches

Salz zurück, hauptsächlich $_b$phosphorsaures Natron. Bei Erhöhung der Temperatur geht noch mehr Wasser weg, und es entsteht neutrales, metaphosphorsaures Salz, welches beim Glühen schmilzt.

1) Monometaphosphorsaures (unlösliches) Salz: $NaO . _aPO_5$. Wie eben angegeben ist, wird dieses erhalten, wenn saures phosphorsaures Natron oder das Natron-Ammoniaksalz einige Zeit bis nahe zum Glühen erhitzt wird, beim Uebergiessen mit Wasser bleibt das Salz zurück. Dasselbe bildet sich auch beim Zusammenschmelzen von 2 Thln. salpetersaurem Natron mit 1 Thl. syrupdicker Phosphorsäure bei starker Hitze und Auswaschen des Products mit kaltem Wasser, das unlösliche Salz bleibt hierbei zurück (Maddrell).

Es wird als ein dichtes weisses Pulver, oder als eine halb verschlackte Masse erhalten. Es löst sich kaum in kochendem Wasser, wird aber von verdünnten wie von concentrirten Säuren gelöst (Maddrell); beim Kochen mit reinem Alkali entsteht nur langsam $_c$phosphorsaures Salz (Graham).

2) Bimetaphosphorsaures Salz: $2 NaO . 2 _aPO_5 + 4 HO$. Das bimetaphosphorsaure Kupferoxyd wird beim Behandeln mit Einfach-Schwefelnatrium nicht in der Kälte, aber leicht und vollständig beim Erwärmen schon unter der Siedhitze zersetzt; hierbei verschwindet die alkalische Reaction des Natriumsulfurets in dem Verhältniss wie die Umsetzung der Salze erfolgt. Wenn die Flüssigkeit nach längerer Einwirkung noch schwach alkalisch reagirt von etwas überschüssigem Schwefelnatrium, so wird sie filtrirt, und an der Luft verdampft. Der Rückstand wird, um ihn namentlich von Schwefelnatrium zu reinigen, in der nöthigen Menge Wasser gelöst, und diese Lösung nach und nach mit ihrem gleichen Volum Weingeist von 80 Proc. gemengt; das $_a$phosphorsaure Salz scheidet sich dann in langen zu concentrischen Gruppen vereinigten Nadeln ab. Wird die ganze Weingeistmenge der wässerigen Lösung auf einmal zugesetzt, so scheidet sich das Salz aus der concentrirten wässerigen Lösung als ein krystallinisches Pulver, aus der verdünnten Lösung in Form eines Syrups ab.

Das Natronsalz ist in 7,2 Thln. kaltem wie heissem Wasser löslich; es kann daher nicht durch Abkühlen heisser Lösungen krystallisirt erhalten werden, die Lösung ist neutral, in der Kälte hält sie sich wenigstens Monate lang unverändert; beim anhaltenden Kochen bildet sich unmittelbar $_c$phosphorsaures Natron, ohne die Zwischenstufe von $_b$phosphorsaurem Salz.

Das krystallisirte Salz verliert sein Krystallwasser bei 100° C. vollständig, das trockene Salz erhitzt sich beim Mischen mit Wasser, und nimmt auch an der Luft Wasser wieder auf. Aus einer Lösung in kaustischem Natron scheidet sich das Salz beim Abdampfen unzersetzt ab; aus einer Lösung in Salzsäure wird es auf Zusatz von Weingeist unverändert erhalten. Beim Erhitzen mit Säure, namentlich mit concentrirter Schwefelsäure bildet sich $_c$Phosphorsäure (Fleitmann).

3) Trimetaphosphorsaures (krystallisirbares Natron-) Salz: $3 NaO . 3 _aPO_5 (+ 12 HO)$. Dasselbe bildet sich, wenn das $_c$phosphorsaure Natron-Ammoniak nicht zu stark erhitzt wird (Graham), so wie beim langsamen Abkühlen des stark erhitzten und geschmolzenen Salzes (Fleitmann und Henneberg).

Zur Darstellung des krystallisirbaren Salzes wird das phosphorsaure Natron-Ammoniak oder das saure phosphorsaure Natron in nicht

zu kleiner Menge in einem Platintiegel, der in einen Thontiegel eingesetzt ist, welcher selbst wieder in einem grösseren Thontiegel steht, in einem Ofen bis zum Schmelzen erhitzt, und dann die Masse im zugedeckten Ofen möglichst langsam erkalten lassen. Das Salz wird so schön krystallinisch. Wird es nun in nicht zu viel warmem Wasser gelöst, so bildet sich beim Schütteln eine milchige Flüssigkeit, die sich beim ruhigen Stehen in zwei Schichten theilt, deren grössere beim Abdampfen das krystallisirte Salz giebt.

Man erhält es auch, wenn das mikrokosmische Salz unter fleissigem Umrühren möglichst langsam und gleichmässig erhitzt wird, ohne dass es schmilzt, bis die Masse nur noch schwach sauer reagirt; sie wird dann mit kaltem Wasser behandelt, und die wässerige Lösung durch Verdunsten an der Luft zum Krystallisiren gebracht.

Die schönsten Krystalle werden erhalten, wenn man die concentrirte Lösung in flachen Gefässen verdunsten lässt.

Die Krystalle sind schiefe rhombische Prismen, von kühlendem salzigem Geschmack, sie lösen sich in 4,5 Thln. kalten Wassers, sind schwerlöslich in wässerigem und unlöslich in reinem Weingeist. Die wässerige Lösung des Salzes verändert sich nicht in der Kälte, beim Kochen wird sie sauer, und geht dann schnell in saures $_c$phosphorsaures Salz über. Schneller bewirken verdünnte Säuren diese Zersetzung. Die Krystalle schmelzen beim Erwärmen nicht in ihrem Krystallwasser; bei 100° C. so wie im Vacuum über Schwefelsäure verlieren sie $11^1/_2$ Aeq. Krystallwasser, der letzte Antheil desselben geht erst bei hoher Temperatur fort.

Das trimetaphosphorsaure Natron bildet mit den erdigen Alkalien und den Metalloxyden der Magnesiareihe in Wasser lösliche Doppelsalze (Fleitmann und Henneberg).

4) Tetrametaphosphorsaures Salz: $4 NaO . 4 {}_aPO_5 + 6$ (oder 8) HO. Wird feingepulvertes tetrametaphosphorsaures Bleioxyd mit Einfach-Schwefelnatrium digerirt, so findet die Umsetzung rasch und unter Wärmeentwickelung statt; die Mischung bildet dabei unter Aufquellen einen festen zusammenhängenden elastischen Kuchen, bestehend aus dem neu entstandenen Natronsalz, mit fein vertheiltem Schwefelblei gemengt. Selbst mit mehr als dem 100fachen Volumen Wasser verdünnt, ist die Flüssigkeit schleimig, so dass sie sich kaum filtriren lässt. Aus einer verdünnten wässerigen Lösung durch Weingeist gefällt, bildet das Salz eine farblose wie Kautschuk elastische Masse, welche sich in lange Fäden ziehen lässt. Die Lösung reagirt neutral, und trocknet beim Verdunsten zu einer durchsichtigen rissigen, nicht hygroskopischen Substanz ein. Beim Erhitzen schmilzt das Salz und bildet dann hexametaphosphorsaures Natron.

Das gelöste tetrametaphosphorsaure Natron giebt mit den Salzen der alkalischen Erden unlösliche elastische Verbindungen, welche, wenn sie längere Zeit mit Wasser in Berührung sind, sich in saures $_c$phosphorsaures Salz verwandeln (Fleitmann).

5) Hexametaphosphorsaures Salz (zerfliesliches oder glasiges oder Graham's $_a$phosphorsaures Natron-). Wird das saure phosphorsaure Natron in der Glühhitze geschmolzen, und dann rasch abgekühlt, so bildet sich ein amorphes farbloses Glas, welches an der Luft rasch Feuchtigkeit anzieht, und zerfliesst; es ist in Wasser und Weingeist leicht löslich, die Lösung reagirt schwach sauer; unter

30° C. an der Luft verdunstet, wird sie klebrig und trocknet zu einem durchsichtigen Gummi ein. Das im Vacuum getrocknete Salz enthält auf 1 Aeq. Natron mehr als $1^1/_4$ Aeq. Wasser; bei 200° C. getrocknet, enthält es noch 1 Aeq. Wasser, ist aber dann in saures ${}_b$phosphorsaures Natron umgewandelt. Die wässerige Lösung des Salzes verändert sich weder in der Kälte, noch beim Kochen für sich oder auf Zusatz von Natronlauge (Graham).

Bimetaphosphorsaures Natron-Ammoniak: $\left.\begin{matrix}NaO\\NH_4O\end{matrix}\right\}.2\,{}_aPO_5 + 2HO$. Werden die concentrirten Lösungen der beiden betreffenden bimetaphosphorsauren Salze in dem nöthigen Verhältniss mit einander gemengt, so krystallisirt das Doppelsalz leicht auf Zusatz von Weingeist heraus. Die Krystalle sind denen des Kalisalzes sehr ähnlich, sie lösen sich in Wasser weniger leicht als das bimetaphosphorsaure Ammoniak, aber leichter als das Natronsalz. Bei 110° C. verlieren sie das Krystallwasser vollständig (Fleitmann).

Bimetaphosphorsaures Natron-Kali: $\left.\begin{matrix}NaO\\KO\end{matrix}\right\}.2\,{}_aPO_5 + 2HO$. Wenn die concentrirten wässerigen Lösungen von bimetaphosphorsaurem Kali und Natron in der nöthigen Menge mit einander gemischt werden, so fällt das Doppelsalz sogleich als ein krystallinisches Mehl nieder. Es scheidet sich auch ab, wenn die concentrirten Lösungen von bimetaphosphorsaurem Kali und Chlornatrium gemischt, oder umgekehrt wenn das Natronsalz mit Chlorkalium versetzt wird.

Bei Anwendung verdünnterer Salzlösungen scheidet es sich beim Verdunsten derselben an der Luft in grösseren Krystallen aus. Das Doppelsalz ist in 24 Thln. kaltem Wasser löslich; es löst sich also viel schwerer, als das Natronsalz oder das Kalisalz für sich; bei 150° C. verlieren die Krystalle den Wassergehalt nicht vollständig; bei höherer Temperatur schmelzen sie und bilden nach dem Erkalten durchsichtiges leichtlösliches hexametaphosphorsaures Salz (Fleitmann).

Trimetaphosphorsaurer Natron-Baryt: $\left.\begin{matrix}NaO\\2BaO\end{matrix}\right\}.3\,{}_aPO_5 + 8HO$. Wird 1 Thl. Chlorbaryum mit 2 bis 3 Thln. trimetaphosphosphorsaurem Natron in Lösung gemischt, und die Flüssigkeit, wenn sie sich getrübt hat, filtrirt, so bilden sich beim Stehen sternförmige Krystallgruppen von Natron-Barytsalz.

Es ist in Wasser etwas leichter löslich als das reine Barytsalz. Die Krystalle verlieren bei 100° C. 5 Aeq. Wasser, das übrige Wasser geht erst beim stärkeren Erhitzen fort, ohne dass das Salz sich aufbläht. Die schwach geglühte ungeschmolzene Masse ist nicht in Wasser löslich; nach dem Schmelzen löst sie sich leicht darin auf.

Tetrametaphosphorsaures Kupferoxyd-Natron: $\left.\begin{matrix}2CuO\\2NaO\end{matrix}\right\}.4\,{}_aPO_5$. Um das Salz darzustellen, wird ein Gemenge von gleichen Aequivalenten bimetaphosphorsaurem Kupferoxyd und bimetaphosphorsaurem Natron mit Hülfe von ein Viertel so viel freier Phosphorsäure als die Salze enthalten, gelöst, die Lösung abgedampft, und das trockene Salz auf 300° C. erhitzt; bei dieser Temperatur scheidet sich das Kupferoxyd-Natronsalz als ein bläulichweisses, undeutlich krystallinisches Pulver ab; es enthält noch etwas unlösliches Natronsalz beigemengt, wenn ein Ueberschuss von ${}_a$phosphorsaurem Natron genommen war.

Wird dieses Doppelsalz mit Schwefelnatrium zersetzt, so bildet sich ein kautschukähnlicher Salzkuchen, aus dem das Salz noch nicht im reinen Zustande gesondert erhalten werden konnte, der aber alle physikalischen Eigenschaften des von ihm als tetrametaphosphorsaures Natron bezeichneten Körpers hat, daher Fleitmann dieselbe Säuremodification in dem Doppelsalze annimmt.

$_a$Phosphorsaure Natron-Magnesia: $NaO . _aPO_5 + 3(MgO . _aPO_5)$. Wird die aus Knochen dargestellte, von Kalk und Schwefelsäure befreite Phosphorsäure abgedampft, und dann einige Zeit auf 310° C. erhitzt, so scheidet sich bei dieser Temperatur zuerst $_a$phosphorsaure Magnesia aus, und erst nach längerem Erhitzen setzt sich später das Magnesia-Natronsalz als ein weisses Pulver ab, welches in Wasser, in Salzsäure und in Königswasser unlöslich ist, und sich erst in warmer concentrirter Schwefelsäure löst (Maddrell).

Welche Art $_a$Phosphorsäure in diesem Salz enthalten ist, ward nicht ermittelt.

$_a$Phosphorsaures Natron-Kobaltoxydul oder Natron-Nickeloxydul: $NaO . _aPO_5 + 6(CoO . _aPO_5)$ oder $NaO . _aPO_5 + 6(NiO . _aPO_5)$. Wird schwefelsaures Kobaltoxydul mit unreines Natronsalz enthaltender Knochenphosphorsäure bei einer Temperatur von 316° C. behandelt, so scheidet sich das Salz als ein prächtig rosenrothes Pulver ab, welches sich nicht in Wasser und selbst nicht in concentrirten Säuren, ausser in concentrirter Schwefelsäure, löst.

Der analoge Niederschlag wird in ähnlicher Weise aus schwefelsaurem Nickeloxydul dargestellt; er ist ein grünliches Pulver, nur in Schwefelsäurehydrat löslich.

Hexametaphosphorsaures Natron-Ammoniak. Wird die Lösung des zerfliesslichen $_a$phosphorsauren Natrons mit Salmiak versetzt, und dann mit Weingeist gefällt, so scheidet sich ein Syrup ab, der durch Auflösen in Wasser und nochmaliges Fällen mit Weingeist gereinigt wird. Das so erhaltene Doppelsalz enthält Natron und Ammoniak, aber nie in einfachen und constanten Verhältnissen; die Menge des Ammoniaks zu der des Natrons wechselte zwischen 1 : 1 bis 5 : 1 (Fleitmann).

$_a$Phosphorsaures Nickeloxydul: $NiO . _aPO_5$. Das Salz wird durch Auflösen von schwefelsaurem Nickeloxydul in $_c$Phosphorsäure, Abdampfen und Erhitzen auf 316° C. erhalten. Es ist ein grünlichgelbes Pulver, welches sich nicht in Wasser, noch in verdünnten Säuren löst, es wird weder durch wässerige kohlensaure Alkalien, noch durch Schwefelalkalimetall zerlegt, selbst nicht beim Kochen. Durch Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure, so wie durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron wird es zersetzt (Maddrell).

$_a$Phosphorsaures Quecksilberoxyd. Wird Quecksilberoxyd mit $_a$Phosphorsäure erhitzt, so bildet sich beim Erkalten ein Salz, welches aber schwierig krystallisirt.

Hexametaphosphorsaures Quecksilberoxyd bildet sich beim Fällen einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd mit dem glasigen Natronsalz; der weisse Niederschlag verwandelt sich beim Schütteln schnell in eine dickölartige, sich zu Boden setzende Masse.

$_a$Phosphorsaures Quecksilberoxydul lässt sich nicht auf trockenem Wege darstellen, denn beim Erhitzen von Quecksilberoxydul

27*

mit Phosphorsäure verflüchtigt sich metallisches Quecksilber, und $_a$phosphorsaures Quecksilberoxyd bleibt zurück.

Hexametaphosphorsaures Quecksilberoxydul wird durch Fällen von salpetersaurem Quecksilberoxydul erhalten; der dichte weisse Niederschlag wird beim Kochen harzartig; in überschüssigem $_a$phosphorsaurem Natron ist er löslich.

$_a$Phosphorsaures Silberoxyd. 1) Bimetaphosphorsaures Salz: $2\,AgO\,.\,2\,{}_aPO_5$. Werden concentrirte Lösungen von bimetaphosphorsaurem Alkali und salpetersaurem Silberoxyd gemengt, so scheidet sich das Silbersalz sogleich als ein krystallinisches Pulver ab; bei Anwendung verdünnter Lösungen bilden sich allmälig kleine Krystalle. Das Salz ist in Wasser ziemlich schwer löslich; bei schwacher Glühhitze schmilzt es zu einem klaren durchsichtigen Glase, welches in Wasser unlöslich ist.

2) Trimetaphosphorsaures Silberoxyd: $3\,AgO\,.\,3\,{}_aPO_5 + 2\,HO$. Wenn eine ziemlich concentrirte Lösung von dem betreffenden Natronsalz mit der berechneten Menge salpetersaurem Silberoxyd versetzt ist, so scheidet sich aus der klaren Lösung das Silbersalz allmälig, in 2 bis 3 Tagen vollständig ab. Die Krystalle werden bei Ueberschuss von Natronsalz schöner und grösser, enthalten aber dann immer geringe Mengen Natron. Sie scheinen dem monoklinometrischen System anzugehören. Das Salz löst sich in 60 Thln. kaltem Wasser; es verändert sich nicht in der Lösung; beim Verdampfen der mit Salpetersäure angesäuerten Flüssigkeit krystallisirt es unverändert. Ueber Schwefelsäure verliert es kein Wasser; beim Trocknen im Wasserbade wird es unter Wasserverlust zersetzt; hat es hier etwa die Hälfte seines Wassergehalts ($1^1/_2$ Proc.) verloren, so ist es weich, reagirt sauer, und zieht an der Luft über 3 Proc. Feuchtigkeit an, die es bei 100^0 C. nicht wieder abgiebt; es ist hier vielleicht hexametaphosphorsaures Silberoxyd gebildet.

Das trimetaphosphorsaure Silberoxyd bildet leicht Doppelsalze, die aus dem Natronsalz dargestellten Krystalle des Silberoxydsalzes enthalten daher immer etwas Natron, wenn nicht bei der Darstellung ein grosser Ueberschussvon salpetersaurem Silberoxyd angewandt war.

Hexametaphosphorsaures Silberoxyd: $6\,AgO\,.\,6\,{}_aPO_5$. Silberoxyd schmilzt mit überschüssiger $_c$Phosphorsäure leicht zu einem klaren Glase zusammen, aus welchem sich beim allmäligen Erkalten das Salz in glänzenden Krystallschüppchen abscheidet (Fleitmann). Es bildet sich auch, wenn eine Lösung von frisch geglühter $_a$Phosphorsäure in eiskaltem Wasser mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt wird.

Das Salz ist weiss, unlöslich in Wasser; bei 100^0 C. wird es weich und halbflüssig, bei höherer Temperatur schmilzt es zu einem wasserhellen Glase.

Wenn man das Salz, besonders das frisch gefällte, anhaltend mit Wasser kocht, so wird es allmälig zersetzt und schmilzt zu einer zähen klebrigen, fadenziehenden grauen Masse, während sich zugleich freie Säure bildet; das Silbersalz ist dann zu $3\,AgO\,.\,2\,PO_5$ geworden; es ist nach dem Erkalten fest, und schmilzt für sich viel schwerer, als mit Wasser (Berzelius).

Das hexametaphosphorsaure Silberoxyd wird durch Schwefelnatrium unter Wärmeentwickelung zersetzt, wobei sich zerfliessliches $_a$phosphorsaures Natron von Graham bildet.

$_a$Phosphorsaurer Strontian. Das durch Auflösen von kohlensaurem Strontian in Phosphorsäure und Erhitzen der abgedampften Masse auf 316° C. dargestellte Salz ist ein weisses Pulver, unlöslich in Wasser wie in verdünnten Säuren; durch concentrirte Schwefelsäure wird es zersetzt (Maddrell).

$_a$Phosphorsaure Thonerde. Durch Behandeln von Thonerde mit Phosphorsäure zuletzt bei 316° C. dargestellt; es ist ein weisses unlösliches Pulver.

$_a$Phosphorsaures Wismuthoxyd, tetrametaphosphorsaures Salz. Wird Wismuthoxyd mit überschüssiger Phosphorsäure geschmolzen, so bildet sich in der Hitze ein klares Glas; beim langsamen Erkalten desselben unter häufigem Umrühren scheidet sich ein Salz krystallinisch aus. Es ist unlöslich in Wasser; beim Behandeln mit Schwefelnatrium wird es zersetzt, und bildet dann eine kautschukähnliche Masse, welche wahrscheinlich tetrametaphosphorsaures Natron enthält.

Wird salpetersaures Wismuthoxyd in Lösung mit $_a$Phosphorsäure und dann mit Ammoniak versetzt, so bildet sich ein Niederschlag, der auch in überschüssigem Ammoniak nicht löslich ist (Persoz).

$_a$Phosphorsaures Zinkoxyd. 1) Wasserfreies bimetaphosphorsaures Salz: $2\,ZnO\,.\,2\,{}_aPO_5$. Wenn ein Zinksalz mit wasserhaltender Phosphorsäure in ähnlicher Weise behandelt wird, wie Kupfersalz oder Manganoxydulsalz, so scheidet sich beim allmäligen Abkühlen der Masse das bimetaphosphorsaure Zinkoxyd in undeutlichen Kryställchen aus. Wird die Masse, nachdem sich das Zinksalz bei 350° C. gebildet hat, bis zum Rothglühen erhitzt, so löst es sich in der überschüssigen Säure zu einer klaren Masse auf, aus welcher es sich beim langsamen Erkalten unter Umrühren in viel deutlicheren Krystallen wieder abscheidet. Durch Behandeln mit Wasser wird die beigemengte Phosphorsäure leicht entfernt. Das Salz ist in Wasser unlöslich, es wird beim Behandeln mit verdünnten Säuren oder Alkalien nicht zerlegt; auch Schwefelalkalimetall wirkt nicht darauf ein. Beim Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure oder beim Schmelzen mit kohlensaurem Alkali bildet sich $_c$Phosphorsäure.

2) Krystallisirtes wasserhaltendes bimetaphosphorsaures Salz: $2\,ZnO\,.\,2\,{}_aPO_5 + 8\,HO$. Wenn Lösungen von Zinkchlorid und bimetaphosphorsaurem Ammoniak gemischt werden, so scheidet sich das Salz in kleinen durchsichtigen wasserhaltenden Krystallen ab; sie lösen sich nicht in Wasser, beim Kochen damit werden sie aber zersetzt. Das Krystallwasser entweicht erst bei der Glühhitze vollständig; selbst in der heftigen Rothglühhitze schmilzt das Salz noch nicht, und die Säuremodification ist durch das Erhitzen nicht verändert (Fleitmann).

Anhang.

Fleitmann und Henneberg's Phosphorsäuren: $6\,HO\,.\,4\,PO_5$ und $6\,HO\,.\,5\,PO_5$ [1]).

Diese ihrer Sättigungscapacität nach zwischen der $_a$Phosphorsäure und der $_b$Phosphorsäure liegenden Säuren sind von Fleitmann und Henneberg als einfache Verbindungen betrachtet, welche als be-

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXV, S. 324.

stimmte Glieder in die Reihe der Phosphorsäuren gehören, deren oberes und unteres Endglied die $_c$Phosphorsäure und die $_a$Phosphorsäure sind, von ihnen als $6\,HO\,.\,2\,{}_cPO_5$ und $6\,HO\,.\,6\,{}_aPO_5$ bezeichnet. Die beiden Säuren $6\,HO$ mit $4\,PO_5$ oder $5\,PO_5$ sind nicht für sich, sondern nur in Verbindung mit Basen bekannt. Berzelius erhielt durch fortgesetztes Kochen von $_a$phosphorsaurem Silberoxyd mit Wasser ein Salz, dessen Zusammensetzung, nach ihm, $3\,AgO\,.\,2\,PO_5$ ist, er nannte es ein Sesquiphosphat, daher Fleitmann und Henneberg vorschlagen, die für sich nicht dargestellte Säure, $3\,HO\,.\,2\,PO_5$ oder $6\,HO\,.\,4\,PO_5$, einstweilen Sesquiphosphorsäure zu nennen. Sie lässt sich betrachten als gleiche Aequivalente einbasischer und zweibasischer Säure enthaltend, man kann sie daher der Kürze halber als $_{ab}$Phosphorsäure bezeichnen.

Von den wenigen untersuchten Salzen dieser Säure ist das Natronsalz zuerst dargestellt, und aus diesem die anderen Salze. Jenes wird einfach durch Zusammenschmelzen von dreibasischem und einbasischem, oder von zweibasischem und einbasischem Salz in den passenden Gewichtsverhältnissen erhalten.

$$6\,(RO\,.\,{}_aPO_5) + 6\,(2\,RO\,.\,{}_bPO_5) = 3\,(6\,RO\,.\,4\,PO_5);\ \text{oder}$$
$$2\,(3\,RO\,.\,{}_cPO_5 + 6\,(RO\,.\,{}_aPO_5) = 2\,(6\,RO\,.\,4\,PO_5).$$

Die Darstellung und Zusammensetzung des Salzes, so wie der weitere Umstand, dass es leicht wieder zerfällt, und dass die Reactionen der Säure die Mitte halten zwischen denen von einbasischer und von zweibasischer Säure, machen es wahrscheinlich, dass die $_{ab}$Phosphorsäure eine Doppelverbindung der beiden Säuren sei, und nicht eine einfache eigenthümliche Verbindung, wie Fleitmann und Henneberg annehmen. Als Beweis für die Richtigkeit ihrer Ansicht führen sie an, dass das Natronsalz sich nicht bilde, wenn die beiden constituirenden Salze direct zusammen in Wasser gelöst werden, dass dann jedes der Salze für sich krystallisire, dass die Verbindung nur entstehe, wenn die Salze zusammengeschmolzen werden. Von mehr Wichtigkeit als dieser Grund, ist die gleichmässige Zusammensetzung der Niederschläge, welche das Natronsalz in den Salzen der erdigen Alkalien und schweren Metalloxyde hervorbringt, und das Verhalten derselben, namentlich des Silber- und des Magnesia-Niederschlags. Das Natronsalz fällt das salpetersaure Silberoxyd, und nur ein grosser Ueberschuss des ersteren löst den Niederschlag wieder auf; das $_a$phosphorsaure Silberoxyd ist dagegen leicht in $_a$phosphorsaurem Natron löslich, das $_b$phosphorsaure Silberoxyd löst sich aber weder in ein- noch in zweibasischem Natronsalz. Der Silberniederschlag hat aber auch beim Fällen mit etwas überschüssigem Natronsalz, wobei sich etwa vorhandenes $_a$phosphorsaures Silberoxyd wieder lösen müsste, dieselbe oder nahe dieselbe Zusammensetzung wie sonst. Das $_{ab}$phosphorsaure Natron unterscheidet sich dann wesentlich von dem gewöhnlichen metaphosphorsauren Natron dadurch, dass es die schwefelsaure Magnesia fällt.

$_{ab}$Phosphorsaures Natron: $6\,NaO\,.\,4\,PO_5$ (mit 4 bis $6\,HO$). Zur Darstellung des Salzes werden nach dem durch die Aequivalente gegebenen Gewichtsverhältnisse 76,87 Thle. trockenes einbasisches mit 100 Thln. wasserfreiem zweibasischem Natronsalz zusammengerieben, in einem Platintiegel geschmolzen, und dabei einige Zeit flüssig erhalten. Beim Erkalten erstarrt die Masse krystallinisch; sie wird fein zerrieben, mit einer Quantität heissen Wassers, welches zur vollständigen Lösung nicht hinreichend ist, übergossen, und dann filtrirt.

Wird das Filtrat über Schwefelsäure gebracht oder an die Luft gestellt, so krystallisirt das Salz, oft erst nach 12 bis 24 Stunden, wobei die Lösung, wenn sie concentrirt genug ist, zu einer aus feinen zarten Blättchen bestehenden Krystallmasse erstarrt; nachdem sie auf einem Trichter durch Abspühlen mit wenig Wasser gereinigt ist, wird sie zwischen Fliesspapier gepresst und dann getrocknet.

Die so erhaltene Krystallmasse ist blendend weiss, und zeigt auf dem Bruche ein feinblätteriges krystallinisches Gefüge, sie löst sich in circa 2 Thln. kaltem Wasser, aber sehr langsam, so dass nur schwierig eine gesättigte Lösung erhalten wird. Die Lösung reagirt im frischen Zustande schwach alkalisch, es findet aber leicht eine Zersetzung statt, bei der sich neutrales und saures $_c$phosphorsaures Natron $\left(\left.\begin{matrix}2\,NaO\\ HO\end{matrix}\right\}.\,_cPO_5\right.$ und $\left.\left\{\begin{matrix}NaO\\ 2\,HO\end{matrix}\right\}.\,_cPO_5\right)$ bildet, und die Lösung nimmt daher bald eine saure Reaction an. Diese Zersetzung geht schneller in der Wärme vor sich, so wie bei Zusatz von Säuren; selbst Essigsäure beschleunigt sie.

Das Salz enthält Krystallwasser, dessen Mengen für das bei 100° C. getrocknete Salz zwischen 7,4 und 9,8 Proc. schwankte, was 4 bis 6 Aeq. entsprechen würde.

Ein saures Salz konnte direct nicht dargestellt werden; wird das saure $_b$phosphorsaure Natron, $\left.\begin{matrix}NaO\\ HO\end{matrix}\right\}.\,_bPO_5$, bei 220° C. getrocknet, so verliert es die Hälfte seines basischen Wassers, und seine empirische Zusammensetzung ist dann $2\,NaO,\ HO\,.\,2\,PO_5$, oder $(4\,NaO + 2\,HO)\,.\,4\,PO_5$. Ob dieses Salz hierher gehört, ist zweifelhaft.

$_{ab}$Phosphorsaures Silberoxyd: $6\,AgO\,.\,4\,PO_5$. Eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd wird mit dem Natronsalz gefällt, und der Niederschlag mit nicht zu viel Wasser abgewaschen und getrocknet. Der Niederschlag hat die gleiche Zusammensetzung, mag das Natronsalz oder das salpetersaure Silberoxyd im Ueberschuss gewesen seyn. Das Salz löst sich in viel überschüssigem $_{ab}$phosphorsaurem Natron, es löst sich nicht in Wasser, wird aber durch zu langes Waschen mit Wasser zersetzt, indem sich freie Phosphorsäure bildet. Es schmilzt bei nicht sehr hoher Temperatur. Ob das von Berzelius durch längeres Kochen von $_{ab}$phosphorsaurem Silberoxyd erhaltene Salz, dessen Zusammensetzung, nach ihm, $3\,AgO\,.\,2\,PO_5$ ist, mit dem beschriebenen Salz identisch sei, ist nicht angegeben.

Die Verbindungen der $_{ab}$Phosphorsäure mit den erdigen Alkalien können auf nassem Wege durch Fällen des Natronsalzes erhalten werden, oder durch Zusammenschmelzen des fein zerriebenen Natronsalzes mit einer löslichen Verbindung der alkalischen Erden, und Auslaugen der geschmolzenen Masse mit Wasser, wobei die neuen Salze ungelöst zurückbleiben. Die Salze von Baryt, Kalk und Magnesia haben die Zusammensetzung $6\,RO\,.\,4\,PO_5$; auf nassem Wege dargestellt, sind sie amorph, auf trockenem Wege erhalten bilden sie weisse krystallinische Pulver.

Die Salze der Säure $6\,HO\,.\,5\,PO_5$ [1]) sind nur wenig untersucht,

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXV, S. 333.

das Natronsalz ($6\,NaO\,.\,5\,PO_5$) wird durch Zusammenschmelzen von 1 Aeq. zweibasischem mit 4 Aeq. einbasischem Salz dargestellt:

$$(2\,NaO\,.\,{}_bPO_5) + 4\,(NaO\,.\,{}_aPO_5) = 6\,NaO\,.\,5\,PO_5.$$

Das geschmolzene Natronsalz ist eine glasartige Masse, welche schwierig krystallisirt; die Lösung des Salzes fällt das salpetersaure Silberoxyd, der Niederschlag entspricht der Zusammensetzung nach der Formel $6\,AgO\,.\,5\,PO_5$; er löst sich leicht in überschüssigem Natronsalz. *Fe.*

Phosphorsäuren, Erkennung und Bestimmung derselben [1]). Die sauerstoffärmeren Säuren des Phosphors, die unterphosphorige und die phosphorige Säure zeigen in ihrem Verhalten gegen die Salze der leicht reducirbaren Metalloxyde auffallende Reactionen, wie dies früher an den betreffenden Orten ausführlich erwähnt ist. Wenn die genannten Säuren mit Goldchloridnatrium oder mit überschüssigem Quecksilberchlorid zusammengebracht werden, so oxydiren sie sich zu Phosphorsäure, und auf der anderen Seite scheidet sich metallisches Gold oder Quecksilberchlorür ab, deren Menge zur Berechnung der Menge der Säuren dient, indem 100 Thle. Gold 15,011 Thle. unterphosphorigen, oder 42,226 Thle. phosphorigen Säure und 100 Thle. Quecksilberchlorür 4,176 Thle. der ersten oder 11,746 der letzten Säure entspricht. Sind die genannten Säuren nicht

---

[1]) Literatur: Die betreffende Literatur ist bei der Wichtigkeit des Gegenstandes sehr ausgedehnt. Ausführlich findet derselbe sich abgehandelt in: H. Rose, Ausführliches Handbuch der analytischen Chemie 1851; und in: R. Fresenius, Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse 1853; ferner in: Otto-Graham, Ausführliches Lehrbuch der Chemie 1852.

Ausserdem sind folgende Abhandlungen zu citiren: H. Rose, Annal. der Phys. Bd. LXXVI, S. 23, 218 u. 305, u. Bd. LXXVIII, S. 217; Journ. für prakt. Chem. Bd. XLVIII, S. 252 u. Bd. XLIX, S. 168; Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. LXXII, S. 331; Pharm. Centralbl. 1849, S. 298 u. 793; Jahresber. von Liebig u. Kopp 1849, S. 565; Journ. de pharm. [3] XVI, p. 72; Chem. Gaz. 1849, S. 177. — Weber, Annal. der Phys. Bd. LXXIII, S. 137; Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. LXX, S. 278. — Nesbitt, Chem. Soc. Qu. Journ. T. I, p. 44; Pharm. Centralbl. 1847, S. 717; Jahresber. von Liebig u. Kopp 1847 u. 1848, S. 949. — Struve u. Svanberg, Journ. für prakt. Chem. Bd. XLIV, S. 291; Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. LXVIII, S. 301; Pharm. Centralbl. 1848, S. 757; Jahresber. von Liebig u. Kopp 1847 u. 1848, S. 945. — Struve, Journ. für prakt. Chem. Bd. LIV, S. 288; Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. LXXX, S. 351; Jahresber. von Liebig u. Kopp 1851, S. 614. — Sonnenschein, Journ. für prakt. Chem. Bd. LIII, S. 339; Jahresber. von Liebig u. Kopp 1851, S. 616. — Fresenius, Journ. für prakt. Chem. Bd. XLV, S. 257; Pharm. Centralbl. 1849, S. 193. Jahresber. von Liebig u. Kopp 1847 u. 1848, S. 948. — Reynoso, Compt. rend. de l'acad. T. XXXIII, p. 385; Annales de chim. et de phys. [3] T. XXXIV, p. 320; Jonrn. für prakt. Chem. Bd. LIV, S. 261; Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. LXXX, S. 354; Jahresber. von Liebig u. Kopp 1851, S. 613. — Bennett, Chem. Gaz. 1853, p. 17; Journ. für prakt. Chem. Bd. LVIII, S. 247; Pharm. Centralbl. 1853, S. 160; Jahresber. von Liebig u. Kopp 1853, S. 642. — Raewsky, Compt. rend. de l'acad. T. XXIV, p 681; Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. LXIV, S. 409; Journ. für prakt. Chem. Bd. XLI, S. 365; Jahresber. von Liebig u. Kopp 1847 u. 1848, S. 945. — Ullgreen, Journ. für prakt. Chem. Bd. LIII, S. 33; Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. LXXX, S. 352; Pharm. Centralbl. 1851, S. 801; Journ. de pharm. [3] T. XX, p. 304; Jahresber. von Liebig u. Kopp 1851, S. 616. — Breed, Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. LXXVIII, S. 150; Sillim. Amer. Journ. [2] T. XIII, p. 224; Pharm. Centralbl. 1851, S. 489; Jahresber. von Liebig u. Kopp 1851, S. 618. — Craw, Chem. Gaz. 1852, p. 216; Sillim. Amer. Journ. [2] T. XIII, S. 393; Journ. für prakt. Chem. Bd. LVI, S. 505; Pharm. Centralbl. 1852, S. 669; Jahresber. von Liebig u. Kopp 1852, S. 716.

gemengt mit Phosphorsäure, so können sie durch Erhitzen mit Salpetersäure zu ${}_c$Phosphorsäure oxydirt, und als solche bestimmt werden.

Die verschiedenen Hydrate der Phosphorsäure, die ein-, zwei- und dreibasische Säure, zeigen unter einander sehr abweichende Reactionen; und selbst die verschiedenen Modificationen der einbasischen oder Metaphosphorsäure unterscheiden sich wieder unter einander wesentlich in ihrem Verhalten gegen Reagentien.

Die Salze der verschiedenen Unterarten der ${}_a$Phosphorsäure zeigen in ihren physikalischen wie in ihren chemischen Eigenschaften, und in Hinsicht auf Fällung der Salze und Beschaffenheit der Niederschläge, wesentliche Verschiedenheiten, wie dies bei den ${}_a$phosphorsauren Salzen ausführlicher angegeben ist. Auch die einzelnen Arten der freien ${}_a$Phosphorsäure geben verschiedene Reactionen. Alle die verschiedenen Modificationen der Metaphosphorsäure kommen aber darin überein, dass sie im freien Zustande für sich, ihre Salze aber nach Zusatz von Essigsäure Eiweisslösung fällen, dass ihre Salze salpetersaures Silberoxyd, wenn überhaupt, dann weiss fällen; dass sie ferner schwefelsaure Magnesia auch nach Zusatz von Ammoniak gar nicht fällen, oder damit einen in Salmiak löslichen Niederschlag geben, und dass sie auf molybdänsaures Ammoniak nicht reagiren. Durch diese Reactionen ist es leicht, die ${}_a$Phosphorsäure von der zwei- oder dreibasischen zu unterscheiden.

Weder die ${}_b$Phosphorsäure im freien Zustande noch ihre Salze auf Zusatz von Essigsäure fällen das Eiweiss, und hierdurch unterscheidet sich diese Säure wesentlich von der vorigen. Die in Wasser löslichen ${}_b$phosphorsauren Alkalien fällen die löslichen Salze der erdigen Alkalien, der Erden und der schweren Metalloxyde; sie fällen namentlich das salpetersaure Silber weiss. Die Niederschläge sind meist löslich, zum Theil sogar leicht löslich in überschüssigem ${}_b$phosphorsaurem Alkali, zum Theil auch in überschüssigem Metallsalz. Die Lösung des Niederschlags in überschüssigem Metallsalz wird beim Erhitzen trübe, zuweilen entsteht hierbei selbst ein starker Niederschlag, und verschwindet dann nicht mehr beim Erkalten.

In dieser Weise verhält sich namentlich die schwefelsaure Magnesia beim Fällen mit ${}_b$phosphorsauren Alkalien, der Niederschlag löst sich in überschüssiger schwefelsaurer Magnesia; beim Erhitzen bildet sich wieder ein Niederschlag; die kalte klare Lösung wird auf Zusatz von ${}_c$phosphorsaurem Natron und Ammoniak sogleich und bleibend gefällt.

Die ${}_c$Phosphorsäure zeigt empfindlichere Reactionen als die beiden vorhergehenden Hydrate; sie kann auch mit viel grösserer Sicherheit als diese quantitativ bestimmt werden; es ist daher zu einer genauen quantitativen Bestimmung der ein- oder zweibasischen Säure nothwendig, sie zuerst in ${}_c$Phosphorsäure zu verwandeln, entweder durch Einwirkung von Säuren, oder durch Behandeln mit überschüssigem Alkali. Diese Umwandlung erfolgt bei gehöriger Vorsicht vollständig, aber nicht so leicht und schnell wie früher allgemein angenommen war, was Rose und Fresenius nachgewiesen haben. Eine vollständige Ueberführung der ein- oder zweibasischen Säure in dreibasische ist besonders auch bei Analysen von Aschen wichtig, weil sonst ein Theil der Phosphorsäure der Bestimmung entgeht.

Ein- oder zweibasische Phosphorsäure kann mit gelöstem, überschüssigem kohlensaurem Alkali längere Zeit gekocht und selbst zur

Trockne abgedampft werden, ohne dass sich ${}_c$phosphorsaures Salz bildet, zur Umwandlung ist ein vollständiges Schmelzen mit reinem oder besser mit kohlensaurem Alkali (4 bis 6 Theile) nothwendig; man nimmt hierzu gewöhnlich kohlensaures Natron, besser das leichter schmelzbare Gemenge von gleichen Atomen kohlensauren Kalis und Natrons. In dieser Weise werden aber nur diejenigen ein- oder zweibasischen phosphorsauren Salze vollständig in dreibasische umgewandelt, welche durch das kohlensaure Alkali zersetzt werden; das findet bei den Salzen der Alkalien, der Erden und bei den Metallsalzen leicht statt, nicht bei den Salzen der Erdalkalien; das Magnesiasalz wird nur bei Anwendung des leichter schmelzbaren Kali-Natroncarbonats vollständig zersetzt; die ein- oder zweibasischen Salze von Baryt, Strontian und Kalk werden dadurch nur unvollständig und nur theilweise in dreibasisches Salz umgewandelt.

Auch durch Einwirkung von Säuren gehen die ein- oder zweibasischen Säuren in ${}_c$Phosphorsäure über, so beim Erhitzen der Lösungen mit Salpetersäure oder Salzsäure; ein Theil der Säure verwandelt sich sehr schnell in dreibasische Säure, aber es bedarf eines anhaltenden Kochens, um eine vollständige Umwandlung zu bewirken; sie geht um so leichter und schneller vor sich, je concentrirter die Säuren sind, am sichersten und vollständigsten mit concentrirter Schwefelsäure (Weber).

Handelt es sich nur um Nachweisung der Phosphorsäure, so genügt ein kurzes Erhitzen mit Salpetersäure oder Salzsäure; soll die Säure quantitativ bestimmt werden, so muss das meta- oder pyrophosphorsaure Salz mit überschüssiger concentrirter Schwefelsäure in einem Platingefäss hinreichend und längere Zeit erhitzt werden, aber nicht so stark, dass Schwefelsäure verdampft, weil sonst auch Phosphorsäure entweichen könnte (Rose).

Nach Fresenius ist die Umwandlung desto leichter, je mehr Säure angewandt wird; sie erfolgt aber nur dann vollständig, wenn die zugesetzte Säure mit der Base eine unlösliche Verbindung bildet, während wenn dieses Salz löslich ist, nicht alle Meta- oder Pyrophosphorsäure frei, und daher auch nicht verwandelt wird; beim Erhitzen von pyrophosphorsaurer Magnesia mit concentrirter Schwefelsäure wurden nur gegen 96 Proc., bei Anwendung von der 10- bis 20fachen Salpetersäure 98 bis 99 Proc. der Säure in dreibasische Phosphorsäure umgewandelt (Fresenius).

Die freie ${}_c$Phosphorsäure fällt das Baryt- und Kalkwasser; die Baryt- und Kalksalze dagegen werden nicht gefällt oder nur getrübt; sie fällt ferner das salpetersaure Quecksilberoxydul und Quecksilberoxyd, aber nicht das Quecksilberchlorid; die freie Säure fällt das essigsaure Silberoxyd vollständig, das salpetersaure Silberoxyd nur wenig, und erst bei Neutralisation der Flüssigkeit mit Ammoniak vollständig; der Silberniederschlag ist gelb, und unterscheidet sich dadurch von den Fällungen der Pyro- und Metaphosphorsäure.

Die basischen und neutralen ${}_c$phosphorsauren Alkalien (die sauren Salze der Alkalien nach Zusatz von Ammoniak) fällen die Salze der Erdalkalien, der Erden und die Metallsalze; die Niederschläge sind meist ungefärbt. Sie sind in überschüssigem ${}_c$phosphorsaurem Alkali nicht merkbar löslich, dagegen lösen sie sich zum Theil in überschüssigem Metallsalz, einige leicht, andere nur in geringer Menge;

die schwefelsauren Salze von Kupferoxyd, Eisenoxydul, Kobaltoxydul, Kadmiumoxyd, Manganoxydul, Zinkoxyd, dann die Lösungen von Alaun, von Nickelchlorür und Eisenchlorid geben mit den $_c$phosphorsauren Alkalien Niederschläge, welche sich in einem Ueberschuss der genannten Salze zum Theil leicht lösen; die klare Flüssigkeit trübt sich beim Kochen zum Theil selbst stark, beim Erkalten wird sie wieder vollkommen klar (Unterschied von $_b$phosphorsauren Salzen).

Die in Wasser unlöslichen Verbindungen der $_c$Phosphorsäure lösen sich leicht in Säuren, besonders in Salpetersäure oder Salzsäure, zum Theil auch in Essigsäure. Beim Neutralisiren der sauren Lösung mit Ammoniak schlägt sich basisches $_c$phosphorsaures Salz, oft gleichzeitig auch neutrales Salz nieder; ist hinreichend von der in dem unlöslichen Salz enthaltenen Base vorhanden, um basisches Salz ($3RO . {}_cPO_5$) zu bilden, so scheidet sich die Säure vollständig ab; ist weniger Säure vorhanden, so bleibt meistens ein Theil der Säure in Lösung, besonders bei überschüssigem Ammoniak. Einige in Wasser unlösliche $_c$phosphorsaure Metalloxyde lösen sich in einem Ueberschuss von Ammoniak vollständig, so die Phosphate von Kupferoxyd, Zinkoxyd, Nickeloxydul u. a. m.

Lösliche Magnesiasalze fällen die $_c$phosphorsauren Alkalien wohl aus mässig concentrirten Lösungen, nicht oder erst später aus verdünnten Flüssigkeiten; der Niederschlag ist in überschüssiger schwefelsaurer Magnesia löslich; die in der Kälte klare Lösung giebt beim Kochen einen starken Niederschlag, der beim Erkalten wieder verschwindet; auf Zusatz von Ammoniak fällt aus der klaren Lösung ein Gemenge von $_c$phosphorsaurer Magnesia-Ammoniak und Magnesiahydrat.

Bei Gegenwart von überschüssigem freiem Ammoniak und von Ammoniaksalz, welches letztere die Abscheidung von Magnesiahydrat verhindert, fällt schwefelsaure Magnesia aus gelösten $_c$phosphorsauren Alkalien die Säure als phosphorsaures Magnesia-Ammoniak, und zwar aus concentrirten Lösungen wie aus verdünnten vollständig; aus den letzteren scheidet das Salz sich erst nach einiger Zeit und dann krystallinisch ab; hierbei hängt sich der Niederschlag besonders an die Wandungen des Glases, und vorzüglich an die Stellen, welche, nachdem die Flüssigkeiten gemischt sind, mit dem Glasstabe gerieben wurden; diese Stellen werden selbst bei sehr verdünnten Lösungen, die keinen merkbaren Niederschlag geben, in weissen Streifen sichtbar.

Die Unlöslichkeit des $_c$phosphorsauren Magnesia-Ammoniaks, besonders in Ammoniak haltendem Wasser macht die Magnesiasalze zu einem wichtigen Reagens, um bei Gegenwart von freiem Ammoniak die $_c$Phosphorsäure zu erkennen; da aber die in Wasser unlöslichen $_c$phosphorsauren Salze aus ihren Lösungen in Säuren schon durch Ammoniak gefällt werden, so ist dieses Reagens nur bei der freien Säure und bei den $_c$phosphorsauren Alkalien, welche in Wasser und in Ammoniak löslich sind, anwendbar.

Die $_c$phosphorsauren Salze werden weiter aus neutralen, wässerigen Lösungen wie aus den sauren Lösungen, welche nur freie Essigsäure enthalten, durch salpetersaures Bleioxyd abgeschieden, weniger vollständig, wenn freie Salpetersäure vorhanden ist; der Niederschlag von $_c$phosphorsaurem Bleioxyd zeichnet sich durch sein Verhalten vor dem Löthrohr aus.

Wird eine verdünnte Lösung irgend eines $_c$phosphorsauren Salzes

mit überschüssiger Salzsäure oder Salpetersäure versetzt, und dann molybdänsaures Ammoniak zugefügt, so scheidet sich die Phosphorsäure in Verbindung mit Molybdänsäure uud Ammoniak vollständig ab in Form eines gelben Niederschlags, welcher etwa 3 Proc. Phosphorsäure enthält (vergl. „Phosphorsaure Salze, Phosphorsaures und molybdänsaures Ammoniak); dieser Niederschlag entsteht nur bei Ueberschuss an Molybdänsäure, und wenn die Flüssigkeit sauer ist; bei einem geringen Gehalt an Phosphorsäure entsteht er erst nach Erwärmen der Flüssigkeit; und selbst bei der geringsten Spur der Säure wird die Lösung wenigstens gelb (Struve und Svanberg). Oder man löst das Phosphat in wenig Salzsäure, setzt hinreichend molybdänsaures Ammoniak hinzu, und dann einen Ueberschuss von Salzsäure, bis die anfangs niederfallende Molybdänsäure sich in der überschüssigen Salzsäure wieder gelöst hat. Wird hierbei nach Zufügung des Ammoniaksalzes überschüssige Essigsäure und dann ein wenig Salzsäure angewendet, so soll die Reaction noch empfindlicher seyn (Struve). Der gelbe Niederschlag (enthaltend 3 Proc. Phosphorsäure und 86 bis 87 Proc. Molybdänsäure) ist unlöslich in kaltem Wasser, in verdünnter Schwefelsäure, in Salpetersäure, in Salzsäure (bei Gegenwart von überschüssigem molybdänsaurem Salz ist er selbst in kochenden Säuren unlöslich), in molybdänsaurem Ammoniak, in den schwefelsauren Salzen, salpetersaurem, chlorsaurem, doppelt-oxalsaurem und saurem weinsaurem Kali, in Verbindungen des Kaliums mit Chlor, Jod oder Brom, in salpetersaurem Natron und Bromnatrium, in schwefelsaurem Ammoniak, in gelöster Borsäure, Weinsäure und Oxalsäure. Die gelbe Verbindung ist löslich in concentrirter Schwefelsäure, in Phosphorsäure, in weinsaurem Kali-Natron, in den Natronsalzen der Arsensäure, der arsenigen Säure, der Essigsäure, der Schwefelsäure, der Unterschwefel- und der unterschwefligen Säure und der Borsäure, der Niederschlag löst sich ein wenig in siedendem Wasser und in Alkohol; kaustische und kohlensaure Alkalien, Ammoniak, oxalsaures Ammoniak und Salmiak und besonders auch phosphorsaure Salze lösen den Niederschlag leicht auf, schon in der Kälte (Sonnenschein). Wegen der Löslichkeit des Niederschlags in Phosphorsäure und phosphorsauren Salzen eignet sich das Reagens besonders zur Auffindung kleiner Mengen Phosphorsäure; ist eine grössere Menge der Säure vorhanden, so entsteht der Niederschlag erst, wenn ein Ueberschuss von molybdänsaurem Ammoniak zugesetzt ist, wovon man sich dadurch überzeugt, dass man einen Tropfen der klaren Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffwasser zusammenbringt, wodurch braunes Schwefelmolybdän gefällt werden muss. Der gelbe Niederschlag ist selbst in gefärbten Lösungen wie in der des Kupfersalzes zu erkennen. Soll ein in Säuren unlösliches Silicat mittelst dieses Reagens auf Phosphorsäure untersucht werden, so wird es durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali aufgeschlossen, und nach Abscheidung der Kieselsäure die saure Flüssigkeit entweder direct geprüft, oder wenn man nur Spuren der Säure erwarten darf, so fällt man die saure Flüssigkeit zuerst mit Ammoniak, und sucht die Säure in dem Thonerde oder Eisenoxyd enthaltenden Niederschlag; sind diese Basen nicht vorhanden, so setzt man erst etwas Alaun oder Eisenoxydsalz zu, doch muss man die Salze zuerst prüfen, ob sie frei von Phosphorsäure sind, indem z. B. der käufliche Alaun meistens schon Spuren dieser Säure enthält.

Das molybdänsaure Ammoniak ist ein höchst empfindliches Reagens, welches wir erst durch Struve und Svanberg kennen gelernt haben; es gewährt den Vortheil, dass es die geringsten Spuren der Phosphorsäure mit Sicherheit erkennen lässt, und leicht und fast überall anwendbar ist. Mittelst dieses Reagens hat man die Phosphorsäure in vielen Mineralien und Felsarten, in den Thonen, den Kalksteinen, in Basalten u. s. w., so wie in vielen chemischen Producten nachgewiesen. Nach Rose giebt molybdänsaures Ammoniak auch mit Arsensäure einen gelben Niederschlag, welcher ähnliches Verhalten zeigt, wie die Phosphorsäure haltende Verbindung; nach Struve giebt Arsensäure nur dann diese Reaction, wenn Salpetersäure zugesetzt war, nicht bei Anwendung von Salzsäure oder Schwefelsäure; nach Sonnenschein giebt die Arsensäure den Niederschlag erst, wenn die Flüssigkeit auf 100°C. erwärmt wird, während bei gewöhnlicher Temperatur auch nach längerer Zeit kein Niederschlag entsteht. Die Arsensäure ist so leicht zu erkennen und von der Phosphorsäure zu unterscheiden, dass diese Aehnlichkeit der Wichtigkeit des molybdänsauren Ammoniaks als Reagens auf Phosphorsäure keinen Eintrag thut.

Thénard und Vauquelin hatten früher ein anderes Verfahren angegeben, um geringe Mengen Phosphorsäure aufzufinden, es wurde ein wenig der trockenen Verbindung in einem Glasrohr mit Kalium zusammen geschmolzen; durch Quecksilber das freie Kalium ausgezogen, und auf den Rückstand die feuchte ausgeathmete Luft mittelst eines feinen Rohrs geblasen; ein sich entwickelnder durchdringender Geruch nach Phosphorwasserstoff lässt selbst geringe Mengen Phosphor entdecken.

Diese Methode ist aber weniger einfach, und nicht so sicher wie die Reaction mit molybdänsaurem Ammoniak, und durch dieses Salz ganz entbehrlich geworden.

Vor dem Löthrohr lässt sich die Phosphorsäure erkennen, indem man die zu prüfende Substanz auf dem Platindraht mit etwas concentrirter Schwefelsäure befeuchtet und in der Spitze der äusseren Löthrohrflamme erhitzt; es zeigt sich bei Gegenwart von Phosphorsäure eine vorübergehende grünliche oder bläulichgrüne Färbung des äusseren Flammenkegels; enthält die Substanz viel Natron, so erscheint nach der grünlichen Färbung sogleich die röthlichgelbe des Natrons. Phosphorsaures Bleioxyd färbt für sich den äusseren Saum der von Bleioxyd blau gefärbten Flamme dauernd grün (Plattner). Das phosphorsaure Bleioxyd schmilzt im Oxydationsfeuer auf der Kohle zu einer Kugel, welche nach dem Erkalten krystallinische Facetten zeigt; dabei zeigt sich in dem Augenblick des Krystallisirens ein schwaches Erglühen der Kugel. Beim Schmelzen in der inneren Flamme wird die Perle auch krystallinisch, zugleich bildet sich auf der Kohle ein Beschlag von Bleirauch.

Wird eine Verbindung der Phosphorsäure auf der Kohle zusammengeschmolzen, und in die ruhig fliessende Masse ein Stück Klaviersaitendraht so hineingeschoben, dass er auf beiden Seiten herausragt, und dann die Perle in der inneren Flamme stark erhitzt, so zeigt sich nach dem Erkalten beim Zerschlagen auf dem Amboss Phosphoreisen als ein rundes Metallkorn, welches magnetisch, aber zugleich spröde ist, so dass es beim Aushämmern leicht zerspringt. Diese Prüfungsmethode lässt selbst geringe Mengen Phosphorsäure deutlich erkennen, aber

nur bei grosser Uebung; sie ist weniger sicher, als die Reaction mittelst molybdänsauren Ammoniaks auf nassem Wege.

Zur quantitativen Bestimmung der Phosphorsäure, wenn diese nicht an Basen gebunden ist, genügt es, sie mit überschüssigem Bleioxyd abzudampfen, und den Rückstand zu glühen. Die Gewichtszunahme giebt die Menge der Phosphorsäure. Diese Bestimmung lässt sich auch bei Gegenwart von Salpetersäure anwenden, da das salpetersaure Bleioxyd beim Glühen wieder reines Oxyd zurücklässt; bei Gegenwart anderer feuerbeständiger Säuren ist die Methode nicht brauchbar.

Die Abscheidung und quantitative Bestimmung der Phosphorsäure bei Gegenwart von Basen erfordert wesentlich verschiedene Methoden je nach der Art der vorhandenen Basen, und einzelne derselben machen die vollständige Trennung und Bestimmung der Säure umständlich und schwierig. Nur durch molybdänsaures Ammoniak lässt sich die Phosphorsäure aus den in Wasser wie in Säure löslichen Salzen bei Gegenwart freier Salzsäure oder Salpetersäure vollständig niederschlagen, und in diesem Niederschlag nach der unten anzugebenden Methode bestimmen.

Aus den in Wasser löslichen phosphorsauren Alkalien kann die Säure vollständig hauptsächlich in Verbindung mit Magnesia-Ammoniak oder als Bleisalz, Silbersalz, Baryt- oder Kalksalz abgeschieden werden. Weniger leicht ist die vollständige Trennung der Säure bei den in Wasser unlöslichen und nur in Säuren löslichen Phosphaten der erdigen Alkalien der Erden und der schweren Metalloxyde. Aus der sauren Lösung scheiden sich bei Zusatz von Alkohol und Schwefelsäure wohl die meisten Basen ab; aber die Trennung von der Phosphorsäure ist nur bei wenigen Basen vollständig, am vollständigsten bei den Erdalkalien und beim Bleioxyd; bei den anderen wird zu wenig Phosphorsäure erhalten (Rose). Werden die sauren Lösungen mit Alkali neutralisirt, so scheiden sich die unlöslichen Phosphate wieder vollständig ab, oder es löst sich bei überschüssigem Alkali unter Umständen ein Theil der Phosphorsäure; ein Ueberschuss des Alkalis löst zuweilen das phosphorsaure Salz selbst vollständig auf. Die Schwefelalkalimetalle fällen die phosphorsauren Salze der erdigen Alkalien und Erden unverändert wie die reinen Alkalien. Die Phosphate von Eisen, Mangan, Nickel, Zink, Kobalt u. a. werden durch Schwefelalkalimetall in neutraler oder alkalischer Flüssigkeit langsam, aber vollständig zersetzt, es bildet sich unlösliches Schwefelmetall, und die Phosphorsäure findet sich als Alkaliphosphat vollständig in Lösung.

Bleioxyd, Silberoxyd, Kupferoxyd, Goldoxyd, Antimonoxyd, Zinnoxyd, dann die Arsensäuren u. s. w., überhaupt die Oxyde, welche aus sauren Auflösungen durch Schwefelwasserstoff gefällt werden können, lassen sich in gleicher Weise auch bei Gegenwart von Phosphorsäure vollständig trennen, und können so leicht geschieden werden.

Auf trockenem Wege werden die meisten in Wasser unlöslichen phosphorsauren Salze durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali, am besten mit einem Gemenge von kohlensaurem Kali und Natron zu gleichen Atomen, vollständig zersetzt in phosphorsaures Alkali und in reines oder kohlensaures Metalloxyd; nur bei den Salzen von Baryt, Strontian und Kalk ist die Zersetzung unvollständig, und bei der phosphorsauren Thonerde erfolgt keine Trennung, insofern sich Säure und Base nach

dem Schmelzen beim Erhitzen mit Wasser in der alkalischen Flüssigkeit lösen.

Bei der Trennung und Bestimmung der Phosphorsäure hängt die anzuwendende Methode wesentlich davon ab, mit welchen Basen die Säure verbunden ist; ist die Base ein Alkali, so ist eine andere Abscheidung möglich, als wenn sie ein erdiges Alkali, eine Erde oder ein Metalloxyd ist, da die Salze, welche die Phosphorsäure mit verschiedenen Gruppen der Metalloxyde bildet, sich gegen Reagentien, besonders auch gegen Ammoniak, Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium sehr verschieden verhalten, wie eben angeführt ist.

Es erscheint daher zweckmässig, die wichtigsten Methoden, welche zur Abscheidung und Bestimmung der Phosphorsäure in Anwendung gekommen sind, zuerst in Beziehung auf die einzelnen Basen anzugeben, bei denen sie angewendet werden können; später werden dann einige allgemeiner, oder bei Gegenwart einiger Basen von verschiedenen Gruppen anwendbare Methoden beschrieben werden.

Trennung der Phosphorsäure von den Alkalien. Um die freie oder die an Alkalien gebundene Phosphorsäure aus ihren Lösungen vollständig abzuscheiden, fällt man sie bei Gegenwart von freiem reinem Ammoniak und hinreichend Ammoniaksalz, damit nicht zugleich Magnesiahydrat niederfällt, mit schwefelsaurer Magnesia oder Chlormagnesium. Statt des reinen Ammoniaks darf nicht kohlensaures Ammoniak genommen werden, weil sonst auch ein Doppelsalz aus kohlensaurer Magnesia mit kohlensaurem Ammoniak sich abscheidet; ebenso muss die Flüssigkeit, wenn sie freies kohlensaures Alkali enthält, damit nicht basisch-kohlensaure Magnesia niederfällt, vor dem Fällen mit Säure gesättigt oder übersättigt und dann mit erst reinem Ammoniak versetzt werden. Die nicht zu verdünnte Lösung des phosphorsauren Salzes wird mit Salmiak gemengt, und dann Magnesiasalz und freies Ammoniak zugesetzt; zweckmässig ist es, das phosphorsaure Salz mit einer klaren Lösung von Magnesiasalz, welche zuerst mit hinreichend Salmiak und dann mit überschüssigem reinem Ammoniak gemischt ist, zu fällen; ein Zusatz von mehr Salmiak, als nöthig ist, die Fällung von Magnesiahydrat zu verhindern, ist zu vermeiden, weil es den Niederschlag löslicher macht; ein Ueberschuss von reinem Ammoniak ist dagegen nothwendig.

Das phosphorsaure Magnesia-Ammoniak scheidet sich aus der ammoniakalischen Flüssigkeit erst nach einiger Zeit vollständig ab; man lässt die Flüssigkeit daher zwei Stunden an einem mässig warmen Ort bei etwa 30° C. (Rose) oder 10 bis 12 Stunden ohne Erwärmen (Fresenius) stehen, filtrirt dann ab, und wäscht mit wenigem Wasser aus, dem $1/4$ bis $1/3$ Ammoniak zugesetzt ist, bis das Filtrat, auf Platin abgedampft, keinen merkbaren Rückstand hinterlässt, oder bis es, wenn mit schwefelsaurer Magnesia gefällt war, mit Salzsäure und Barytsalz versetzt, keine Reaction mehr giebt. Hat sich der krystallinische Niederschlag an die Wandungen des Glases stark angehängt, so darf es nicht durch Auflösen in Salzsäure und Fällen mit Ammoniak entfernt werden, weil das Salz, nach Weber, durch Ammoniak nicht mehr vollständig gefällt wird, wahrscheinlich weil ein Theil desselben in dem Salmiak gelöst bleibt.

Das ausgewaschene und gut getrocknete phosphorsaure Magnesia-Ammoniak wird bei allmälig steigender Hitze zuletzt zum Glühen er-

hitzt, wobei pyrophosphorsaure Magnesia zurückbleibt, aus deren Gewicht sich das Gewicht der Phosphorsäure oder des phosphorsauren Salzes berechnet. Diese Bestimmungsmethode der Phosphorsäure ist die gewönlichste, sie giebt genaue Resultate, obgleich der Niederschlag in der Mutterlange wie im Waschwasser etwas löslich ist, wie Fresenius zeigte, der daher vorschlug, das Gewicht der Mutterlauge wie das des Ammoniak haltenden Waschwassers zu bestimmen, und daraus, nach den von ihm gegebenen Zahlen (s. Phosphorsaure Salze: phosphorsaures Magnesia-Ammoniak) die gelöste Menge des Salzes zu berechnen.

Die Bestimmung der Säure ist nicht genau, wenn sie zum Theil als zweibasische Phosphorsäure vorhanden ist, der Niederschlag ist dann nicht krystallinisch, sondern flockig, und löst sich in Ammoniak haltendem Wasser (Weber).

Die Phosphorsäure kann aus den Salzen der Alkalien auch als Silbersalz vollständig abgeschieden werden, wenn die Flüssigkeit neutral ist. Ist die Säure in reinem basischem Alkalisalz ($3\,RO \,.\, {}_cPO_5$) zu bestimmen, so wird die Lösung desselben mit neutralem salpetersaurem Silberoxyd gefällt; der Niederschlag ausgewaschen, getrocknet und geglüht, ist basisches $_c$phosphorsaures Silberoxyd ($3\,AgO \,.\, {}_cPO_5$).

Die neutralen $_c$phosphorsauren Alkalien werden am besten zuerst geglüht, und dadurch zu pyrophosphorsaurem Alkali, dessen Lösung dann durch salpetersaures Silberoxyd vollständig gefällt wird; der Niederschlag ist nach dem Glühen natürlich neutrales $_b$phosphorsaures Silberoxyd ($2\,AgO \,.\, {}_bPO_5$).

Die in Wasser löslichen $_c$phosphorsauren Salze können auch durch essigsaures Bleioxyd vollständig ausgefällt werden; die Flüssigkeit wird sauer durch freiwerdende Essigsäure; der Niederschlag ist in dieser Säure kaum löslich; es ist dennoch zweckmässig, die Flüssigkeit mit Ammoniak nahezu zu neutralisiren. Der Niederschlag enthält alle Phosphorsäure theils als basisches, theils als neutrales Salz; nach dem Glühen nnd Wägen ist er daher aufzulösen, um den Bleioxydgehalt zu bestimmen, dessen Gewicht, von dem Gewichte des Salzes abgezogen, das Gewicht der Phosphorsäure giebt. Bei Gegenwart von Schwefelsäure oder Salzsäure lässt sich die Phosphorsäure natürlich nicht als Bleisalz bestimmen.

Die neutralen oder mit Ammoniak übersättigten Lösungen der $_c$phosphorsauren Alkalien werden auch durch Chlorcalcium oder Chlorbarium vollständig ausgefällt; die Niederschläge sind jedoch immer Gemenge von basischem und neutralem $_c$phosphorsaurem Salz; sie enthalten oft noch etwas Chlorbarium oder Chlorcalcium, das sich durch Auswaschen nicht leicht vollständig entfernen lässt; überdies sind die Niederschläge nicht ganz unlöslich in Ammoniaksalzen; der phosphorsaure Kalk löst sich auch ein wenig in überschüssigem Chlorcalcium und es findet also meist ein kleiner Verlust statt. Diese Bestimmungsmethode ist daher nicht sehr genau und nur in seltenen Fällen brauchbar.

Aus den Verbindungen mit Alkalien kann die $_c$Phosphorsäure durch Eisenoxyd abgeschieden werden; man stellt zuerst, durch Auflösen von reinem Eisenoxyd oder von Claviersaitendraht in Säure, eine Eisenoxydlösung von bekanntem Gehalt dar, und setzt von dieser eine bestimmte Menge der sauren Lösung des phosphorsauren Salzes zu; es wird jetzt vorsichtig so weit mit Ammoniak neutralisirt, dass sich braunes basisches

phosphorsaures Eisenoxyd abscheiden muss, damit man gewiss seyn kann, dass alle Phosphorsäure gefällt ist. Der Niederschlag wird mit kochendem Wasser ausgewaschen, getrocknet und langsam zuletzt zum Glühen erhitzt. Aus dem Gewicht des geglühten Niederschlags ergiebt sich die Menge der Phosphorsäure, da eine bekannte Menge Eisenoxyd angewandt war. Natürlich darf das Waschwasser kein Eisen mehr enthalten, und dies ist nicht der Fall, wenn hinreichend Eisen genommen und der braune Niederschlag mit heissem Wasser ausgewaschen war, weil in kaltem Wasser sich leicht etwas Eisensalz, zuletzt sogar mit rothbrauner Farbe löst. Nach Berthier, der diese Methode empfahl, genügt es, für je zwei Thle. Phosphorsäure etwa 1 Thl. metallisches Eisen zu nehmen; nach Rose ist oft aber 8 bis 20mal so viel Eisen nöthig. Die Methode ist jedenfalls eine der weniger zuverlässigen, und da wir bessere haben, selten zweckmässig anwendbar.

Trennung der Phosphorsäure von erdigen Alkalien. Die neutralen und basischen Verbindungen der Phosphorsäure mit Baryt sind in Wasser unlöslich, aus der Lösung in wässeriger Säure fällt verdünnte Schwefelsäure den Baryt, während alle Phosphorsäure in Lösung bleibt, und dann als phosphorsaure Magnesia-Ammoniak bestimmt werden kann. Wackenroder gab an, dass die Lösung von phosphorsaurem Baryt in wenig Säure beim Fällen mit Ammoniak nach dem Trocknen und Glühen eine Verbindung hinterlasse, die 5 At. Baryt auf 2 At. Phosphorsäure ($3\,BaO \,.\, {}_cPO_5 + 2\,BaO \,.\, {}_bPO_5$) enthalte; der Niederschlag enthält aber auch etwas salpetersauren Baryt oder Chlorbarium (Ludwig), und hat nicht immer gleiche Zusammensetzung (s. Phosphorsaurer Baryt).

Strontian und Kalk lassen sich vollständig von Phosphorsäure aus der sauren Auflösung auf Zusatz von Alkohol und Schwefelsäure scheiden; das Filtrat wird in gelinder Wärme zur Entfernung des Alkohols abgedampft, worauf die Phosphorsäure durch Magnesiasalz und Ammoniak gefällt wird.

Um die Magnesia von der Phosphorsäure zu trennen, wird das Salz durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali zersetzt; wird hierzu kohlensaures Natron genommen, so erreicht man vollständige Schmelzung und Zersetzung nur mit Hülfe eines Gebläses; bei Anwendung eines Gemenges von gleichen Atomen kohlensauren Natrons und Kalis schmilzt und zersetzt sich die Masse über der Spirituslampe vollständig; die geschmolzene Substanz wird mit Wasser behandelt, ausgewaschen und aus dem Filtrat nach dem Neutralisiren mit Säure die Phosphorsäure durch ammoniakalisches Magnesiasalz gefällt.

Wird die Verbindung, welche Phosphorsäure und Magnesia enthält, in Salzsäure gelöst und mit überschüssigem kohlensaurem Baryt in der Kälte längere Zeit digerirt, so fällt alle Magnesia nieder, während alle Phosphorsäure in Lösung bleibt, und nach Abscheidung des gelösten Baryts mit Schwefelsäure als Magnesia-Ammoniaksalz gefällt werden kann (Rose).

Sind gleichzeitig verschiedene der erdigen Alkalien von Phosphorsäure zu trennen, so wird die Lösung der Verbindung in Salpetersäure mit basisch-essigsaurem Blei gefällt; der ausgewaschene Niederschlag enthält phosphorsaures und basisch-salpetersaures Bleioxyd; nach dem Glühen bleiben phosphorsaures Bleioxyd und Bleioxyd zurück, deren Gewicht zusammen bestimmt wird. Durch Zersetzung des Rückstandes mit

verdünnter Schwefelsäure und Alkohol wird die Quantität des im Niederschlage neben Phosphorsäure vorhandenen Bleioxyds bestimmt, woraus sich dann die Menge der Säure ergiebt. Ist die phosphorsaure Verbindung in Essigsäure gelöst, so kann die Säure durch salpetersaures Bleioxyd gefällt werden; der Niederschlag soll basisch-phosphorsaures Bleioxyd ($3 PbO . {}_cPO_5$) seyn; da aber doch auch neutrales Salz beigemengt seyn kann, so ist es sicherer, das gelöste Salz zu wägen, und danach mit Schwefelsäure zu zersetzen, um seinen Gehalt an Bleioxyd zu bestimmen. Enthielt die Lösung Salzsäure, so fällt Chlorblei mit nieder, und der Bleiniederschlag muss dann, nach dem Auswaschen, mit Alkohol und Schwefelsäure zersetzt werden, um aus der Lösung nach dem Verdampfen des Alkohols mit Magnesiasalz die Phosphorsäure zu fällen.

Eine oft sehr anwendbare Methode der Trennung der Phosphorsäure von den erdigen Alkalien beruht auf der Unlöslichkeit des basisch-phosphorsauren Eisenoxyds in Essigsäure. Die Lösung der phosphorsauren Erdalkalien in freier Säure wird mit überschüssiger Eisenchloridlösung von bekanntem Gehalt versetzt, die saure Flüssigkeit dann mit kohlensaurem Natron, aber nur so weit gesättigt, dass noch kein Niederschlag entsteht; es wird darauf essigsaures Natron in Ueberschuss zugesetzt und die Flüssigkeit gekocht. Hierbei scheidet sich, wenn hinreichend Eisensalz zugesetzt war, alle Phosphorsäure als basisches Eisenoxydsalz aus; es wird nach dem Auswaschen und Trocknen geglüht; ist ein Theil des Eisenoxyds dabei durch die Kohle des Filters reducirt, so wird die Masse mit Salpetersäure befeuchtet und nach dem Trocknen geglüht, bis sie nicht mehr an Gewicht zunimmt. Aus dem Gewicht des Rückstandes ergiebt sich das Gewicht der Phosphorsäure, da die Menge des der Flüssigkeit zugesetzten Eisenoxyds bekannt ist.

Trennung der Phosphorsäure von Thonerde. Die Schwierigkeit, die Thonerde vollständig von Phosphorsäure zu trennen, besonders wenn es sich um quantitative Bestimmung der Säure handelt, liegt darin, dass sich die phosphorsaure Thonerde gegen die meisten Reagentien, besonders gegen Alkalien, wie reines Thonerdehydrat verhält. Wird phosphorsaure Thonerde mit kohlensaurem Alkali geschmolzen, so löst sich die Masse meist vollständig in Wasser auf. Durch Verbindung mit Kieselsäure und Alkali wird in alkalischer Lösung die Thonerde in ein unlösliches kieselsaures Thonerde-Alkali verwandelt, während phosphorsaures Alkali sich löst. Hierauf beruhen die von Fuchs und Berzelius angegebenen Methoden der Trennung von Phosphorsäure und Thonerde.

Wenn die Lösung von phosphorsaurer Thonerde in Kalilauge mit sogenannter Kieselfeuchtigkeit (basisch-kieselsaurem Kali) versetzt wird, so bildet sich eine schleimige Masse, welche mit Wasser verdünnt und filtrirt wird; der Rückstand enthält alle Thonerde als kieselsaures Thonerde-Kali, in der Lösung ist alle Phosphorsäure mit Alkali verbunden und kann nach der gewöhnlichen Methode bestimmt werden (Fuchs).

Die Trennung der Base und Säure nach dem eben angegebenen Princip kann auch auf trockenem Wege bewirkt werden; man erhitzt ein Gemenge von 2 Thln. phosphorsaurer Thonerde, 6 Thln. kohlensaurem Natron und $1^1/_2$ Thln. Kieselsäure (feingeschlämmter Bergkrystall oder besser pulverige, amorphe Kieselsäure, wie sie durch Ab-

scheidung aus Silicaten erhalten wird) bis zum starken Glühen; das Gemenge sintert stark zusammen ohne zu schmelzen. Die Masse wird in Wasser aufgeweicht, dann, ohne sie zu filtriren, mit doppelt-kohlensaurem Ammoniak in Ueberschuss versetzt, einige Zeit digerirt, und filtrirt. Im Rückstand ist alle Thonerde und alle Kieselsäure; der Zusatz des Ammoniaksalzes hatte den Zweck, die geringe Menge der gelösten Kieselsäure abzuscheiden; die Lösung enthält alle Phosphorsäure (Berzelius).

Soll die Phosphorsäure in der Thonerde nur nachgewiesen werden, so kann die Verbindung in möglichst wenig Kaliliauge gelöst und dann ein gleiches Volum Wasserglaslösung hinzugesetzt werden; die alkalische Lösung wird darauf mit Essigsäure sauer gemacht, bis zum Sieden erhitzt, filtrirt und mit essigsaurem Bleioxyd gefällt; der Niederschlag zeigt beim Schmelzen vor dem Löthrohr das charakteristische Verhalten des phosphorsauren Bleioxyds (v. Kobell).

Ausser diesen Trennungsmethoden haben Otto, Wackenroder, Fresenius und Rammelsberg solche angegeben, welche zum Theil einfacher sind als die beschriebenen.

Viele Metalloxyde, die Eisenoxyde, Manganoxyde, Kadmiumoxyd, dann Uranoxyd, Chromoxyd und auch Thonerde werden bei Gegenwart von hinreichend Weinsäure durch Ammoniak nicht gefällt. Hierauf beruht eine einfache Methode, Thonerde und Phosphorsäure zu trennen. Die Lösung der phosphorsauren Thonerde wird hiernach zuerst mit hinreichend Weinsäure versetzt und nun mit Ammoniak übersättigt, das keinen Niederschlag mehr geben darf; aus der klaren basischen Flüssigkeit wird dann durch eine mit Ammoniak versetzte Lösung von schwefelsaurer Magnesia und Salmiak die Säure als phosphorsaure Magnesia-Ammoniak gefällt, welches Salz sich nach einigen Stunden vollständig abscheidet. Der Niederschlag enthält meist noch etwas Thonerde, er ist dann weniger krystallinisch, und zeigt ein mehr flockiges Ansehen, diese Beschaffenheit wird nach 24stündigem Stehen noch deutlicher. Er wird deshalb nochmals in wenig Salzsäure gelöst, wieder mit Weinsäure versetzt, und dann mit Ammoniak gefällt (Otto). In der weinsauren Lösung ist alle Thonerde enthalten, zu deren Abscheidung der Salmiak und die organische Säure erst zerstört werden müssen durch Eindampfen der Lösung mit kohlensaurem Natron und Schmelzen mit etwas Salpeter. Oder es wird der eingedampfte Rückstand an der Luft verkohlt, und dann mit saurem schwefelsaurem Kali geschmolzen.

Diese Methode giebt häufig ein nicht ganz genaues Resultat, weil mit dem Magnesiasalz meistens etwas Thonerde niederfällt; um dies möglichst zu verhindern, ist es wesentlich, dass die Lösung sehr verdünnt sey und mit viel überschüssiger Weinsäure und Ammoniak versetzt werde. Eine zu grosse Concentration ist besonders auch deshalb zu vermeiden, weil eine Mischung von Weinsäure, Ammoniak, schwefelsaurer Magnesia und Salmiak bei einer gewissen Concentration und nach längerem Stehen für sich schon auch bei Abwesenheit von Phosphorsäure einen Niederschlag giebt (Fresenius).

Aus einer sauren Lösung von Phosphorsäure und Thonerde fällt beim Neutralisiren mit Ammoniak und Zusatz von Chlorbarium, so lange dieses noch einen Niederschlag bewirkt, alle Thonerde und alle Phosphorsäure nieder, zum Theil auch als Barytsalz. Der Niederschlag

wird abgewaschen, und in wenig Salzsäure gelöst; die Lösung wird in der Wärme mit kohlensaurem Baryt gesättigt, dann mit überschüssiger Natronlauge versetzt und erwärmt; durch Zusatz von etwas kohlensaurem Natron wird die geringe Menge von kaustischem Baryt gefällt, dann filtrirt und vollständig ausgewaschen. Die alkalische Lösung enthält alle Thonerde; im Niederschlag ist alle Phosphorsäure mit Baryt verbunden; er wird in Salzsäure gelöst, mit Schwefelsäure der Baryt gefällt, und aus der Lösung die Phosphorsäure als Magnesia-Ammoniaksalz gefällt (Wackenroder; Fresenius).

Nach Rammelsberg soll man die Verbindung von Phosphorsäure mit Thonerde durch Schwefelsäure zerlegen, dann schwefelsaures Kali und Alkohol zusetzen; Alaun scheidet sich ab, und die freie Phosphorsäure löst sich in Alkohol auf. Nach Rose sind die Resultate genauer bei Anwendung von schwefelsaurem Ammoniak statt Kalisalz, doch bleibt oft dennoch ein Theil des basischen Oxyds bei der Phosphorsäure in Lösung.

Trennung der Phosphorsäure von Chromsäure und Chromoxyd. Die Gegenwart von Chromsäure hindert nicht die Fällung der Phosphorsäure als phosphorsaure Magnesia-Ammoniak.

Ist Chromoxyd vorhanden, so kann dieses durch Schmelzen mit kohlensaurem und salpetersaurem Natron in Chromsäure verwandelt werden, die Masse wird in Wasser gelöst, mit Salpetersäure übersättigt und mit hinreichend Ammoniak versetzt, und dann durch Magnesiasalz gefällt. Die Chromsäure bleibt vollständig in Lösung, aber es ist schwierig, sie dann von der überschüssigen Magnesia zu trennen.

Das Chromoxyd kann auch durch Schmelzen mit einem Gemenge aus gleichen Theilen kohlensauren Natron und Cyankalium von der Phosphorsäure getrennt werden. Die Masse wird geschmolzen bis sie ruhig fliesst, dann in Wasser aufgeweicht, und dabei etwas Salmiak zugesetzt, um die Abscheidung und das Auswaschen zu erleichtern. Das Filtrat enthält alle Phosphorsäure frei von Chromoxyd, sie wird nach dem Sättigen mit Salzsäure wie gewöhnlich bestimmt. Das rückständige Chromoxyd enthält noch etwas Alkali; es ist unlöslich in Säuren, und muss daher mit salpetersaurem und kohlensaurem Alkali geschmolzen werden.

Trennung der Phosphorsäure von Uranoxyd. Beim Schmelzen von phosphorsaurem Uranoxyd mit kohlensaurem Alkali findet eine vollständige Zersetzung des Salzes statt; beim Behandeln der Masse mit Wasser löst sich aber besonders bei überschüssigem Alkali stets etwas Uranoxyd wieder auf.

Wird die schmelzende alkalische Masse mit Wasserstoff behandelt oder besser derselben Kohle zugesetzt, so reducirt sich das Uranoxyd zu Oxydul, welches sich in dem wässerigen kohlensauren Alkali nicht mehr löst, während die Phosphorsäure vollständig in Lösung geht. Das phosphorsaure Uranoxyd wird in einem Platintiegel mit einem Gemenge von kohlensaurem Alkali und Kohle (verkohltes Seignettesalz) geschmolzen, und durch Auskochen mit Wasser das Uranoxydul von dem phosphorsauren und kohlensauren Alkali getrennt. Bei dieser Trennungsmethode ist besonders darauf zu sehen, dass das phosphorsaure Uranoxyd beim Schmelzen nicht mit den Wandungen des Platins in Berührung kommt, weil sich sonst leicht schmelzbares Phosphorplatin bildet; es wird deshalb auch besser das leicht schmelzbare Gemenge von

kohlensaurem Kali und Natron genommen, und es darf nicht zu stark und nicht zu lange erhitzt werden.

Phosphorsäure kann von Uranoxyd auch in der Weise wie vom Chromoxyd durch Schmelzen mit Cyankalium und Soda getrennt werden; die geschmolzene Masse wird in Wasser aufgeweicht, und nach Zusatz von etwas Salmiak mit Salmiak haltendem Wasser ausgewaschen. Es bleibt Uranoxydul zurück, und die Phosphorsäure ist vollständig im Filtrat.

Trennung der Phosphorsäure von den Oxyden des Kobalts, des Nickels, des Mangans und Zinks. Die Verbindungen der genannten Oxyde mit Phosphorsäure werden durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali vollständig zersetzt; bei Anwendung des schwerer schmelzbaren kohlensauren Kalis ist die Zersetzung über der Lampe weniger leicht als mit kohlensaurem Natron, am besten wird das Gemenge von Kali und Natron zu gleichen Atomen genommen. Die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt, hinterlässt das Metalloxyd, während die Phosphorsäure sich als Alkalisalz löst, und in dieser Lösung mittelst Magnesiasalz bestimmt werden kann. Das zurückbleibende Metalloxyd ist frei von Phosphorsäure, enthält aber etwas Alkali, von dem es durch Auflösen in Säure, Auswaschen und Fällen befreit wird.

Wird das Magansalz mit kohlensaurem Kali geschmolzen, so löst sich häufig etwas mangansaures Kali auf; bei Anwendung von Natron bildet die Metallsäure sich nicht; durchZusatz von etwas Schwefelwasserstoff wird sie übrigens leicht abgeschieden.

Um die genannten Basen von Phosphorsäure zu trennen, kann die Lösung der Verbindungen in Salpetersäure oder Salzsäure mit Ammoniak gefällt und dann Schwefelammonium zugesetzt werden; das durch Ammoniak zuerst gefällte phosphorsaure Salz wird beim Digeriren mit Schwefelammonium vollständig zersetzt, es bleibt das Metall als Schwefelmetall zurück, während alle Phosphorsäure in die Lösung geht.

Die ursprüngliche Lösung des Phosphats in Säure kann vor dem Zusatz mit Ammoniak auch mit Weinsäure versetzt werden, und wird dann nach Zusatz von Ammoniak mit Schwefelammonium gefällt. In einem wie in dem anderen Fall bleibt das Gemisch an einem warmen Ort stehen, bis es sich vollständig abgesetzt hat, es wird dann filtrirt, und der Rückstand mit Wasser, welchem ein wenig Schwefelammonium zugesetzt ist, ausgewaschen. Aus dem Filtrat wird, nachdem durch Zusatz von Säure und Erwärmen aller Schwefelwasserstoff ausgetrieben ist, die Phosphorsäure als Magnesia-Ammoniaksalz gefällt.

Bei Gegenwart von Nickel ist die Trennung von Metall und Säure durch Schwefelammonium weniger zweckmässig, weil etwas Schwefelnickel leicht in Schwefelammonium gelöst bleibt; hier giebt die Zersetzung durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali ein besseres Resultat. Alle die genannten Metalle lassen sich auch durch Behandeln mit metallischem Quecksilber und Salpetersäure von der Phosphorsäure trennen (s. unten S. 441).

Trennung der Phosphorsäure von Eisenoxydul und Eisenoxyd. Die Trennung der Eisenoxyde von Phosphorsäure kann nach den eben beschriebenen Methoden geschehen, durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali oder durch Zersetzen der sauren mit Ammoniak gesättigten Lösung mit Schwefelammonium. Bei diesem Metall

ist es besonders nöthig, die mit Schwefelammonium versetzte Flüssigkeit in einem verschlossenen Glase bei gelinder Wärme so lange stehen zu lassen, bis die klare Lösung nicht mehr grünlich (von feinvertheiltem Schwefeleisen) sondern gelblich erscheint. Der Niederschlag wird wie angegeben mit Schwefelammonium und Wasser ausgewaschen, und aus dem Filtrat nach Abscheidung des Schwefelwasserstoffs die Säure als phosphorsaure Magnesia-Ammoniak gefällt. Wenn nicht die äusserste Vorsicht angewendet wird, so ist das Salz nach dem Glühen in Folge eines geringen Eisengehalts gelblich.

Die Phosphorsäure kann von dem Eisenoxyd auch in gleicher Weise wie von der Thonerde (s. oben) getrennt werden, indem die Lösung in Salzsäure mit Weinsäure und Ammoniak versetzt und dann mit schwefelsaurer Magnesia und Ammoniak gefällt wird. Diese Methode zeigt sich wie bei der Thonerde auch hier nicht genau; der Niederschlag enthält immer etwas Eisen, er wird deshalb nach dem Auswaschen wieder in Salzsäure gelöst und nach Zusatz von Weinsäure und Ammoniak nochmals gefällt. Aber selbst das zweimal gefällte phosphorsaure Magnesia-Ammoniak ist nach dem Glühen durch etwas Eisen oft gelblich gefärbt.

Die Eisenoxyde können auch durch reine Alkalien von der Phosphorsäure getrennt werden, wenn man die Lösung der Eisensalze in Chlorwasserstoffsäure zuerst, wenn es nöthig ist mit Hülfe von schwefligsaurem Natron reducirt, dann reines Kali oder Natron im Ueberschuss zusetzt und damit kocht, bis der Niederschlag schwarz und körnig geworden ist; er wird dann abfiltrirt und mit heissem Wasser ausgewaschen; der Rückstand enthält alles Eisen, ist aber durchaus frei von Phosphorsäure, welche im Filtrat bestimmt wird (Fresenius).

Häufig enthält das Eisenoxyd nur sehr wenig Phosphorsäure, so z. B. in vielen Eisenerzen; fällt man eine solche Lösung in Salzsäure mit Ammoniak, so schlägt sich alles Eisenoxyd mit der Phosphorsäure nieder, und die Trennung der letzteren nach den angegebenen Methoden ist wegen der geringen Menge umständlich. Um in solchem Fall die Säure in Verbindung mit einem kleinen Theil des Eisenoxyds zu erhalten, und von dem grössten Theil des Oxyds zuerst zu trennen, wird der ganze Niederschlag in Salzsäure gelöst, und die zum Kochen erhitzte Flüssigkeit, welche frei von Arsensäure und von Kieselsäure seyn muss, nach Entfernung des Feuers, mit schwefligsaurem Natron versetzt, bis sie grünlich erscheint, und bis eine Probe auf Zusatz von kohlensaurem Natron einen fast weissen Niederschlag giebt. Die Lösung wird dann zur Entfernung aller schwefligen Säure gekocht, und darauf mit etwas kohlensaurem Natron versetzt, um den grössten Theil der freien Säure fortzunehmen; man fügt nun einige Tropfen Chlorwasser hinzu, und endlich überschüssiges essigsaures Natron. Ist Phosphorsäure in der Lösung, so entsteht sogleich ein weisslicher Niederschlag von phosphorsaurem Eisenoxyd; es werden jetzt noch einige Tropfen Chlorwasser hinzugesetzt, bis die Flüssigkeit durch das entstandene Oxyd röthlich gefärbt ist; sie wird dann gekocht; dabei scheidet sich alle Phosphorsäure mit einem Theil des Eisenoxyds verbunden als braunes basisches phosphorsaures Eisenoxyd aus, während der grösste Theil des Eisens als Oxydul in Lösung bleibt; der Niederschlag wird gut mit kochendem Wasser ausgewaschen; er enthält Eisenoxyd und Phosphorsäure, welche nach einer der oben angegebenen Methoden getrennt werden; die Bestimmung der

Säure giebt jetzt leichter ein besseres Resultat, weil die Menge des Eisenoxyds nicht mehr so gross ist. Die Abscheidung der Phosphorsäure nach der angegebenen Weise ist besonders empfindlich, und es lassen sich so sehr kleine Mengen Phosphorsäure nachweisen, weil weder die Essigsäure noch das essigsaure Eisenoxydul, welche in der Lösung sind, das phosphorsaure Eisenoxyd lösen; essigsaures Eisenoxyd, welches lösend wirken könnte, ist nicht zugegen. Wesentlich ist, dass Kieselsäure und Arsensäure nicht vorhanden oder vorher abgeschieden sind, weil sie sonst einen dem phosphorsauren Eisenoxyd ähnlichen Niederschlag geben würden (Fresenius).

Trennung der Phosphorsäure von den Oxyden des Kadmiums, Bleies, Kupfers, des Quecksilbers, Silbers, Goldes, Platins, Zinns, Antimons und von den Säuren des Arsens. Die genannten Metalloxyde, welche aus ihren sauren Lösungen durch Schwefelwasserstoff gefällt werden, können auf diese Weise bei Gegenwart von Phosphorsäure vollständig abgeschieden und von der Säure leicht getrennt werden. In der von Schwefelmetall abfiltrirten Flüssigkeit ist alle Phosphorsäure enthalten, und kann nun nach Verjagung des Schwefelwasserstoffs durch Magnesiasalz und Ammoniak gefällt werden.

Ist nur Silberoxyd vorhanden, so kann es noch einfacher aus der Lösung des Salzes in Salpetersäure durch Salzsäure vollständig gefällt werden.

Aus dem in Säure gelösten phosphorsaurem Bleioxyd wird durch Zusatz von Alkohol und Schwefelsäure das Blei vollständig als schwefelsaures Oxyd gefällt; im Filtrat ist alle Phosphorsäure.

Trennung der Phosphorsäure von verschiedenen gleichzeitig vorhandenen Basen. Häufig wird der Fall eintreten, dass mit der Phosphorsäure gleichzeitig mehrere Basen theils verbunden, theils in Verbindung mit einer anderen Säure beigemengt sind; so in den Aschen organischer Körper, in dem Ackerboden, in Gebirgsarten, in Metallerzen u. s. w. Die Abscheidung und genaue Bestimmung der Phosphorsäure, so wie die Trennung der Basen ist hier oft mit Schwierigkeiten verbunden, aber von praktischem und wissenschaftlichem Interesse. Man hat verschiedene Versuche gemacht, ein Verfahren zu finden, welches geeignet wäre, die Phosphorsäure sicher von den Basen zu trennen, um ihre Menge genau bestimmen zu können, welche Basen auch vorhanden sein mögen; wie solche Verfahren bei der Kieselsäure, der Salzsäure, Schwefelsäure u. s. w. ja lange bekannt sind. Die Phosphate der reinen Alkalien sind von denen der übrigen Metalloxyde allerdings leicht zu trennen, weil jene allein in Wasser löslich, diese darin unlöslich sind. Rose hat aber gezeigt, dass verkohlte organische Substanzen wahrscheinlich oft aber auch unlösliche Doppelsalze von phosphorsaurem Erdalkali mit phosphorsaurem Alkali enthalten.

Eine Methode, welche erlaubt, die Phosphorsäure von allen Basen zu trennen, scheint nun die von Sonnenschein vorgeschlagene zu seyn, sie begründet sich auf Anwendung des von Struve und Svanberg als Reagens für Phosphorsäure vorgeschlagenen molybdänsauren Ammoniaks, welches bekanntlich bei starkem Ueberschuss von Salpetersäure oder Salzsäure die Phosphorsäure vollständig abscheidet.

Trennung der Phosphorsäure von den verschiedenen Ba-

sen mit molybdänsaurem Ammoniak, nach Sonnenschein. Mit Hülfe dieses Salzes lässt sich die Phosphorsäure bei Gegenwart von hinreichend freier Säure aus sauren Lösungen in Verbindung mit Molybdänsäure und Ammoniak vollständig ausfällen, während alle Basen in Lösung bleiben. Man löst die phosphorsaure Verbindung in überschüssiger Salpetersäure; enthält die Lösung Metalloxyde, welche durch Schwefelwasserstoffgas aus saurer Lösung gefällt werden, und welche bestimmt werden sollen, so wird die Flüssigkeit zuerst mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt, und nach dem Filtriren durch Erwärmen der Schwefelwasserstoff verjagt, ehe die Molybdänsäure zugesetzt wird. Sind solche Metalle nicht vorhanden, so fällt natürlich die Behandlung mit Schwefelwasserstoff fort, und die Flüssigkeit wird sogleich mit einer sauren Lösung von molybdänsaurem Ammoniak versetzt. Man löst zuerst 1 Thl. Molybdänsäure in 8 Thln. Ammoniak und setzt dann 20 Thle. Salpetersäure zu. Von dieser vorräthig zu haltenden Lösung setzt man der sauren Phosphorsäure haltenden Flüssigkeit so viel zu, dass auf 1 Thl. Phosphorsäure etwa 30 Thle. Molybdänsäure kommen (der Niederschlag enthält, nach Sonnenschein, auf 3 Thle. Phosphorsäure 86 bis 87 Thle. Molybdänsäure), oder dass ein Ueberschuss von Molybdänsäure in Lösung bleibt, was man dadurch erkennt, dass ein Tropfen der Flüssigkeit, mit Schwefelwasserstoff versetzt, braunes Schwefelmolybdän abscheidet. Die Flüssigkeit bleibt mit dem Niederschlag einige Stunden in der Wärme stehen, und wird dann filtrirt. Das Filtrat lässt man noch längere Zeit an einem warmen Orte stehen, um zu sehen, ob sich noch etwas Niederschlag bildet.

Das gefällte gelbe phosphorsaure molybdänsaure Ammoniak wird auf einem Filter mit der Lösung von molybdänsaurem Ammoniak in Salpetersäure, welche zum Fällen diente, ausgewaschen, da er hierin noch weniger sich löst als in reinem Wasser; nach dem Auswaschen wird der Niederschlag auf dem Filter in Ammoniak gelöst, und dann mit Magnesiasalz die Phosphorsäure gefällt.

Um aus der vom gelben Niederschlag abfiltrirten Flüssigkeit die verschiedenen Basen zu trennen, wird das Filtrat mit Ammoniak übersättigt, und danach in einem zu verschliessenden Glase mit hinreichend Schwefelammonium versetzt; dabei bildet sich eine klare gelbe Lösung von Schwefelmolybdän - Schwefelammonium, während Eisen und die ähnlichen Metalle sich als Schwefelmetalle, Thonerde und die übrigen Erden sich als Oxydhydrate abscheiden. Aus dem mit Salzsäure übersättigten Filtrat scheidet sich das Schwefelmolybdän ab, so dass dann nur noch die erdigen Alkalien und die Alkalien in Lösung bleiben. Diese Methode liefert nach den Versuchen von Sonnenschein und Craw genaue Resultate, und ist, nach Fresenius, häufig mit Vortheil anzuwenden.

Trennung der Phosphorsäure von Basen durch Fällung mit gelöstem Bleisalz. Zur Trennung der Phosphorsäure von Basen kann auch oft die Unlöslichkeit des phosphorsauren Bleioxyds in Wasser, und zum Theil in Essigsäure benutzt werden. Sind die phosphorsauren Salze in Essigsäure löslich, so werden sie darin gelöst, die Flüssigkeit wird mit esssigsaurem Bleioxyd gefällt, filtrirt und ausgewaschen.

Ist die phosphorsaure Verbindung nicht in Essigsäure löslich, so wird sie in verdünnter Salpetersäure gelöst, mit salpetersaurem Blei-

oxyd gefällt, und dann zur Entfernung der überschüssigen Säure, weil diese den Bleiniederschlag zum Theil löst, abgedampft, der Niederschlag wird ausgewaschen, getrocknet und geglüht. Der Bleiniederschlag enthält oft wechselnde Mengen von neutralem neben basischem phosphorsaurem Salz; nach dem Wägen muss daher die Menge des darin enthaltenen Bleioxyds bestimmt werden.

Das Verfahren ist umständlich, und bei Gegenwart von Salzsäure oder Schwefelsäure nicht anwendbar.

Trennung der Phosphorsäure zunächst von den stärkeren Basen mittelst Quecksilber und Salpetersäure. Rose hat eine Methode angegeben, welche, nach ihm, in ihrer Anwendung sehr einfach und sicher ist, um die Phosphorsäure von allen stärkeren Basen zu trennen; er hebt als wesentliche Vortheile des von ihm angegebenen Verfahrens hervor, dass die Phosphorsäure genau bestimmt werden kann, und dass in der Lösung zugleich auch die abgeschiedenen Basen noch leicht untersucht und bestimmt werden können.

Die phosphorsauren Salze, welche weder Eisenoxyd noch Thonerde enthalten, werden in einem nicht zu grossen Ueberschuss von Salpetersäure gelöst, und die Lösung dann in einer nicht zu kleinen Schale mit so viel reinem Quecksilber versetzt, dass ein kleiner Theil desselben wenigstens zuletzt noch metallisch zurückbleibt. Das Ganze wird im Wasserbade zur Trockne verdampft; zeigt hierbei der trockene Rückstand in der Wärme noch den Geruch nach Salpetersäure, so wird er mit nicht zu viel Wasser übergossen und wieder im Wasserbade eingedampft; und diese Operationen des Befeuchtens und Eindampfens werden nöthigenfalls einige Mal wiederholt, bis der Rückstand auch in der Wärme nicht mehr nach Salpetersäure riecht.

Die trockene Masse wird nun mit kaltem oder heissem Wasser übergossen, durch ein möglichst kleines Filter filtrirt und mit kaltem oder heissem Wasser ausgewaschen, bis einige Tropfen des abfliessenden Waschwassers, auf Platin verdampft und bis zum Glühen erhitzt, keinen feuerbeständigen Rückstand mehr hinterlassen.

In dem Filtrat sind die Basen, welche mit der Phosphorsäure verbunden waren, nebst überschüssigem salpetersaurem Quecksilberoxydul und zuweilen auch mit etwas Quecksilberoxydsalz gemengt; der in Wasser unlösliche Rückstand enthält alle Phosphorsäure als phosphorsaures Quecksilberoxydul, daneben noch basisch-salpetersaures Quecksilberoxydul, und bei längerem Auswaschen auch basisches Quecksilberoxydsalz.

Aus dem Filtrat kann das Quecksilberoxydulsalz mittelst Salzsäure gefällt werden; das Quecksilberoxydsalz wird darauf durch Zusatz von Ammoniak als Quecksilberchlorid-Amid gefällt; im Filtrat sind dann die übrigen Basen; der Niederschlag von Quecksilberchlorür und Quecksilberchlorid-Amid darf beim Glühen keinen feuerbeständigen Rückstand hinterlassen, oder höchstens eine Spur von Eisenoxyd; bleibt ein stärkerer Rückstand, gewöhnlich Phosphorsäure an Kalk, Magnesia oder Eisenoxyd gebunden, so war entweder zu wenig Salpetersäure zur Lösung genommen, so dass sich nicht genug Quecksilberoxydulsalz bilden konnte, oder die Salpetersäure war nicht so weit wie möglich im Wasserbade abgedampft; beides ist wesentlich zur Erzielung eines guten Resultats.

In vielen Fällen ist es einfacher zur Bestimmung der Basen, das

Filtrat, welches die salpetersauren Salze enthält, in einer Platinschale abzudampfen und den trockenen Rückstand in einem Tiegel zu glühen; bei Gegenwart von salpetersauren Alkalien muss man zuletzt etwas festes kohlensaures Ammoniak in den Tiegel bringen, um die Bildung von reinem ätzendem Alkali, welches das Platin angreifen würde, zu verhindern. Dieses Verfahren gewährt vor der Abscheidung mit Ammoniak den Vortheil, dass man die Bildung der grossen Menge Ammoniaksalz vermeidet.

Der in Wasser unlösliche Rückstand von phosphorsaurem und salpetersaurem Quecksilberoxydul und metallischem Quecksilber wird zuerst mit dem Filter sorgfältig getrocknet, und dann durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali in einem Platintiegel zersetzt; am besten wird das leichter flüssige Gemenge von gleichen Atomen kohlensaurem Kali und Natron genommen. Der Inhalt des Filters wird mit überschüssigem trockenem kohlensaurem Alkali in einem Platintiegel gemengt, das Filter selbst, zu einer Kugel zusammengerollt, in eine Vertiefung des Gemenges gebracht und mit einer Schicht kohlensauren Alkalis bedeckt. Der Tiegel wird nun unter einem gut ziehenden Kamin etwa eine halbe Stunde langsam erhitzt, so dass er nicht glühend wird und der Tiegelinhalt nicht schmilzt, dass sich aber das metallische und das salpetersaure Quecksilber verflüchtigen. Wird nun erst stärker und zuletzt zum lebhaften Glühen erhitzt, so schmilzt die Masse, und es findet die Zersetzung des phosphorsauren Quecksilberoxyduls und die Verflüchtigung des Quecksilbers statt. Es ist wesentlich, dass der Quecksilberniederschlag vor dem Mischen mit dem Alkali zuerst vollständig getrocknet sey, und das Gemenge mit kohlensaurem Alkali anfangs längere Zeit nur schwach und nicht bis zum Glühen erhitzt wird, weil sonst die Masse leicht stark schäumt; war der Niederschlag feucht, so bildet sich im Anfang auch leicht salpetersaures, und beim Glühen dann reines Alkali, welches den Tiegel bedeutend angreift; es muss deshalb genau in der angegebenen Weise verfahren werden.

Die geschmolzene Masse löst sich bei Abwesenheit von Eisen vollkommen klar in Wasser; die Lösung wird durch Salzsäure neutralisirt, darauf mit Ammoniak übersättigt, und die Phosphorsäure durch Magnesiasalz abgeschieden.

Enthielten die ursprünglichen Verbindungen der Phosphorsäure auch Eisen, so bleibt dieses, da das salpetersaure Eisenoxyd sich theilweise schon im Wasserbade zersetzt, zum Theil in dem in Wasser unlöslichen Rückstand, der das phosphorsaure Quecksilberoxydul enthält; ein Theil des Eisens geht als salpetersaures Salz auch in die Lösung über, welche die übrigen Basen enthält, und es fällt aus diesem Filtrat auf Zusatz von Ammoniak mit den Quecksilberverbindungen nieder (s. oben); beim Glühen derselben bleibt das Eisenoxyd zurück. — Der Theil des Eisenoxyds, welcher dem Niederschlag von phosphorsaurem Quecksilberoxydul beigemengt ist, bleibt beim Auflösen des mit kohlensaurem Alkali geschmolzenen Rückstandes in Wasser zurück, zuweilen, wenn der Tiegel durch Bildung von reinem Alkali angegriffen war, gemengt mit etwas Platinoxyd; wird dieser Rückstand in Salzsäure gelöst und das Filtrat mit überschüssigem Ammoniak gefällt, so ist der Niederschlag reines Eisenoxyd, indem das Platin von der Salzsäure nur zum kleinsten Theil gelöst ward, und das gelöste Platin beim Fällen in überschüssigem Ammoniak wieder gelöst bleibt.

War in den phosphorsauren Verbindungen auch Thonerde enthalten, so wird die Trennung umständlicher, schwieriger und weniger genau; die im Wasserbade abgedampfte Salzmasse giebt dann beim Auswaschen ein trübes Filtrat, welches erst durch wiederholtes Filtriren klar erhalten wird; das Filtrat enthält einen Theil der Thonerde, welche wie gewöhnlich bestimmt wird, da die Lösung keine Phosphorsäure enthält. Der Rückstand von phosphorsaurem Quecksilberoxydul enthält auch etwas Thonerde, welche sich nach dem Schmelzen desselben mit kohlensaurem Alkali und Behandeln der Schmelze in Wasser vollständig in der alkalischen Flüssigkeit löst; um das Niederfallen der Thonerde mit dem phosphorsauren Magnesia-Ammoniak zu verhindern, muss der Flüssigkeit zuerst hinreichend Weinsäure zugesetzt seyn, oder es muss beim Schmelzen des Thonerde haltenden phosphorsauren Quecksilberoxyduls mit kohlensaurem Alkali gleichzeitig etwas Kieselsäure (s. oben) zugesetzt werden.

Trennung der Phosphorsäure von den stärkeren Basen und von Thonerde (nicht von Eisenoxyd) durch Zinn (nach Reinoso). Wenn eine Lösung phosphorsaurer Salze in Salpetersäure mit hinreichend Zinn erhitzt wird, so scheidet sich alle Phosphorsäure mit allem Zinnoxyd als in Salpetersäure unlösliches basisches Salz ab, während die übrigen Basen, auch die Thonerde (aber nicht das Eisenoxyd) in Lösung bleiben.

Eine gewogene überschüssige Menge von reinem Zinn wird mit der klaren Lösung der Phosphate in Salpetersäure zum Sieden erhitzt, wenn das Zinn vollständig oxydirt ist, wird filtrirt und ausgewaschen; das Filtrat enthält alle Basen als salpetersaure Salze; der Rückstand auf dem Filter enthält alle Phosphorsäure; er wird geglüht mit der Vorsicht, dass keine Reduction stattfinden kann, oder wenn eine solche stattgefunden hat, so wird die Masse mit Salpetersäure befeuchtet, und nach dem Trocknen wieder geglüht. Die geglühte Masse muss nach dem Erkalten über Schwefelsäure rasch gewogen werden, da sie sehr hygroskopisch ist. Der geglühte Rückstand enthält alle Phosphorsäure und alles angewandte Zinn als Zinnoxyd; sein Mehrgewicht über das dem abgewogenen Zinn entsprechende Zinnoxyd ist also Phosphorsäure. Statt reines Zinn kann natürlich auch käufliches genommen werden, wenn zuerst die Menge des in Salpetersäure unlöslichen Zinnoxyds, welche es giebt, bestimmt ist.

Nach Versuchen von Girard (Analyse von phosphorsaurem Uranoxyd), und von Joy (Analyse eines Narwallzahns u. a.) und nach Fresenius' Angaben liefert dieses Verfahren gute Resultate.

Bennet hat vorgeschlagen, die Methode von Reinoso so abzuändern, dass er die phosphorsauren Verbindungen in überschüssiger Menge von Zinnchlorid von bekanntem Gehalt löst, und dann schwefelsaures Natron zusetzt. Dieses Verfahren giebt, nach Fresenius, sehr ungenügende Resultate.

Trennung der Phosphorsäure von den Basen durch Fällen als basisches Eisenoxydsalz. Die Methode, welche Berthier vorschlug, um die Phosphorsäure aus den Salzen der Alkalien abzuscheiden (s. oben Trennung von den Alkalien S. 427) ist, so wie sie vorgeschlagen ward, wenig brauchbar; sie lässt sich mit einigen Modificationen gut anwenden, um Phosphorsäure in Verbindung mit Eisenoxyd als unlösliches Salz auszuscheiden, namentlich um die Säure von

den stärkeren Basen, zum Theil auch von Thonerde zu trennen; weniger einfach ist hier die Bestimmung von Eisenoxyd.

1) Das v. Kobell'sche Verfahren, die Phosphorsäure von den Basen zu trennen, ist für diejenigen Basen anwendbar, welche in der Kälte nicht durch kohlensauren Baryt gefällt werden, namentlich also wenn ausser Alkalien, auch erdige Alkalien und die stärkeren Metalloxyd-Basen zugegen sind. Die saure Lösung der phosphorsauren Verbindungen wird mit einer etwas überschüssigen Menge Eisenchloridlösung von bekanntem Gehalt versetzt, es wird sodann (nachdem die Flüssigkeit, wenn sie viel freie Säure enthielt, zuerst mit kohlensaurem Natron grösstentheils neutralisirt ist, so aber, dass noch kein bleibender Niederschlag entsteht) mit kohlensaurem Baryt versetzt; die Flüssigkeit bleibt einige Stunden in der Kälte stehen; der Niederschlag wird dann abfiltrirt, ausgewaschen, nach dem Trocknen schwach, aber längere Zeit geglüht und gewogen. Die geglühte Masse enthält alle Phosphorsäure, alles Eisenoxyd und den überschüssigen kohlensauren Baryt; die Menge des letzteren wird bestimmt durch Auflösen des Rückstandes in Salzsäure und Fällen mit Schwefelsäure; aus dem Gewicht des schwefelsauren Baryts berechnet sich der kohlensaure Baryt; und da die Menge des zugesetzten Eisenoxyds, welches vollständig gefällt ward, bekannt ist, so ergiebt sich aus dem Mehrgewicht des Niederschlags die Quantität der vollständig gefällten Phosphorsäure.

Enthielt die saure Lösung der zu untersuchenden phosphorsauren Verbindungen Schwefelsäure, so muss diese zuerst durch Fällen mit Chlorbarium und Abfiltriren entfernt werden, ehe im Filtrat die Phosphorsäure bestimmt werden kann.

2) Bei Abwesenheit von Thonerde, Eisenoxyd und Bleioxyd, deren Phosphat in Essigsäure nicht löslich sind, können die Basen auch in folgender Weise von Phosphorsäure getrennt werden. Die saure Lösung der phosphorsauren Verbindungen wird mit einer bestimmten Menge einer titrirten Lösung von Eisenchlorid versetzt; ist die Flüssigkeit sehr sauer, so wird sie mit Alkali nahezu gesättigt, doch nur so weit, dass noch kein Niederschlag entsteht; sie wird dann mit überschüssigem essigsaurem Natron versetzt und darauf zum Kochen erhitzt. Wenn hinreichend Eisenchlorid zugesetzt war, so ist der dadurch entstehende Niederschlag braunroth, nicht gelblich weiss; er enthält dann alle Phosphorsäure und besteht aus basisch-essigsaurem und basisch-phosphorsaurem Eisenoxyd. Er wird mit kochendem Wasser ausgewaschen, dann getrocknet und bei Luftzutritt geglüht. Um sicher zu seyn, dass kein Eisenoxyd reducirt ist, wird der geglühte Rückstand mit starker Salpetersäure befeuchtet, und nach dem Trocknen wieder geglüht; hierbei darf keine Gewichtszunahme stattfinden. Das Gewicht des Rückstandes nach Abzug der bekannten Menge Eisenoxyd giebt die Quantität der Phosphorsäure.

3) Raewsky hat vorgeschlagen, die Phosphorsäure, bei Abwesenheit von Eisenoxyd, Thonerde und Bleioxyd, von den Basen zu trennen, indem man sie aus der Lösung, welche freie Essigsäure enthält, in Verbindung mit Eisenoxyd als neutrales Salz ($Fe_2O_3 . {}_c\bar{P}O_5$) fällt, und in dem Niederschlag am einfachsten auf volumetrischem Wege den Gehalt an Eisen bestimmt, um so indirect die Menge der Phosphorsäure zu ermitteln. Die Verbindung der Phosphorsäure wird in Säure gelöst, dann Ammoniak zugesetzt, so dass noch kein Niederschlag entsteht,

und darauf mit essigsaurem Eisenoxyd (oder ein Gemenge von gleichen Theilen Eisenalaun und essigsaurem Natron in Wasser gelöst) nebst etwas freier Essigsäure versetzt. Das Eisensalz darf nur in möglichst geringem Ueberschuss zugesetzt werden; der gelblich weisse Niederschlag wird in kaltem Wasser abgewaschen, dann in Salzsäure gelöst, und nach irgend einer volumetrischen Methode der Gehalt an Eisen bestimmt; der Niederschlag soll $Fe_2 O_3 . {}_c\text{Ᵽ} O_5$ seyn, und dann kommen auf 700 Thle. Eisen 887,5 oder 900 Thle. Phosphorsäure (Ᵽ = 387,5 oder 400). Diese Bestimmungsmethode ist ungenau, weil das phosphorsaure Eisenoxyd sich ein wenig in überschüssigem essigsaurem Eisenoxyd löst, man muss deshalb einen möglichst geringen Ueberschuss davon nehmen; auch ist die Grundlage der Bestimmungsmethode, dass der Niederschlag immer das Salz $Fe_2 O_3 . {}_c\text{Ᵽ} O_5$ sey, unrichtig; Versuche von Way und Ogston, wie von Schirmer haben bewiesen, dass die Zusammensetzung des Niederschlags sehr variirt.

Trennung der Phosphorsäure von den Oxyden des Eisens und des Mangans, von den Erden, besonders Thonerde, von den erdigen Alkalien, besonders Kalk und Magnesia, und von den Alkalien. Die Phosphorsäure findet sich mit Eisenoxyd, Manganoxydul, Thonerde, Magnesia, Kalk und mit den Alkalien in Dammerde, in Erzen und Mineralien, wie in der Asche mancher Thier- und Pflanzenstoffe. Man hat zur Scheidung der Phosphorsäure von den genannten Basen und zur quantitativen Bestimmung derselben verschiedene Wege eingeschlagen. Die genannten Substanzen enthalten meistens verhältnissmässig geringe Mengen Phosphorsäure im Vergleich zum Eisenoxyd und zur Thonerde; in diesem Fall lässt sich mit dem vorhandenen Eisenoxyd und der Thonerde alle Phosphorsäure durch Ammoniak vollständig fällen; in der Lösung sind dann die übrigen Basen. Ist die relative Menge der Säure eine grössere, so wird beim Sättigen der sauren Lösung mit Alkali die Phosphorsäure sich zum Theil als phosphorsaurer Kalk abscheiden, zum Theil wird sie als phosphorsaures Alkali in Lösung bleiben; wird aber nöthigenfalls eine hinreichende Menge von Eisenoxyd hinzugesetzt, so kann alle Phosphorsäure mit demselben leicht abgeschieden und in dem Niederschlag bestimmt werden. Auf diesem Verhalten beruhen nun die gewöhnlichen Methoden, die Phosphorsäure von den genannten Basen zu trennen.

1) Die phosphorsaure Verbindung wird in Salzsäure oder Salpetersäure gelöst, oder wenn sie in Säure unlöslich ist, wird sie durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali aufgeschlossen und die Masse nach Abscheidung der Kieselsäure in Salzsäure gelöst. Es wird nun Essigsäure und dann Ammoniak zugesetzt, von letzterem aber nur so viel, dass noch kein bleibender Niederschlag entsteht. Wird nun die klare hinreichend verdünnte Lösung zum Sieden erhitzt, so scheiden sich Eisenoxyd und Thonerde in Verbindung mit Phosphorsäure aus; ist der Niederschlag gelblich weiss, so enthält er neutrales phosphorsaures Eisenoxyd, und es kann dann noch Phosphorsäure in Lösung seyn; möglicherweise könnte aber auch der Niederschlag seine Farbe vorwaltender Thonerde verdanken und dann alle Phosphorsäure enthalten, aber dies wird nur selten der Fall seyn. Ist der Niederschlag braun oder braunroth, so enthält er alle Phosphorsäure; die Lösung ist dann frei davon, sie enthält Kalk und Magnesia und die übrigen Basen. Wenn bei Mangel an Eisen oder Thonerde nicht alle Phosphor-

säure gefällt wird, so setzt man der Flüssigkeit vor dem Erhitzen eine gewogene Menge Eisenchlorid von bestimmtem Gehalt zu, bis der beim Kochen sich bildende Niederschlag braunroth ist.

Enthielt die ursprüngliche Lösung einen grossen Ueberschuss von Eisenoxyd, oder ist die Lösung nicht mit hinreichendem Ammoniak versetzt, so wird beim Erhitzen nicht alles Eisenoxyd gefällt, indem eine grosse Menge Salzsäure frei wird, welche einen Theil des Eisens in Lösung behält; es muss dann nach dem Erhitzen wieder etwas Ammoniak bis nahe zur Neutralisation zugesetzt und dann wieder erhitzt werden (Otto).

Der erhaltene braune Niederschlag enthält nun Phosphorsäure an Eisenoxyd und Thonerde gebunden, nebst überschüssigem Hydrat dieser Oxyde. Zur Trennung der Basen von der Säure kann die Masse mit kohlensaurem Alkali unter Zusatz von Kieselsäure geschmolzen werden, oder die saure Lösung wird mit überschüssiger Weinsäure und Ammoniak behandelt und dann durch schwefelsaure Magnesia und Phosphorsäure gefällt, wie diese Methoden früher (S. 435) ausführlich angegeben sind.

Ist die Phosphorsäure nur an Eisenoxyd gebunden und keine Thonerde vorhanden, so kann nach den oben angeführten Methoden (beim Schmelzen mit Alkali ohne Zusatz von Kieselsäure) verfahren, oder die Verbindung kann durch Schwefelammonium zersetzt werden. Oder es wird der Niederschlag in Salzsäure gelöst, das Eisenoxyd mit schwefligsaurem Natron reducirt, und dann durch Alkali kochend als schwarzes Eisenoxydoxydul gefällt (s. Trennung der Phosphorsäure von Eisenoxyd, nach Fresenius S. 438).

2) Nach Rose wird, um die Phosphorsäure bei Gegenwart von Eisenoxyd, Thonerde und den übrigen genannten Basen zu bestimmen, die Lösung der Substanz in Salzsäure mit überschüssigem kohlensaurem Baryt versetzt, einige Tage damit in der Kälte digerirt, dann filtrirt und der Rückstand mit kaltem Wasser ausgewaschen. Der Niederschlag enthält, wenn hinreichend Eisenoxyd und Thonerde in der Lösung waren, alle Phosphorsäure, nur an diese Basen gebunden, sonst auch noch als phosphorsauren Baryt; in der phosphorsäurefreien Lösung sind alle übrigen Basen, Kalk, Magnesia und auch die Alkalien.

Der ausgewaschene Niederschlag wird in möglichst wenig Salzsäure gelöst, der Baryt mit Schwefelsäure gefällt, das Filtrat mit kohlensaurem Natron gesättigt und zur Trockne eingedampft. Zur Trennung der Basen von Thonerde wird es dann mit kohlensaurem Alkali und Kieselsäure geschmolzen, wie früher angegeben.

War nur Eisenoxyd, und nicht auch Thonerde vorhanden, so ist die Zersetzung des Niederschlags einfacher, wie früher ausführlich angegeben. Wenn die Phosphorsäure haltenden Verbindungen nicht hinreichend Eisenoxyd enthalten, um alle Phosphorsäure als basisches Eisenoxydsalz abzuscheiden, so kann der sauren Lösung vor dem Fällen mit kohlensaurem Baryt ein bestimmtes Volum Eisenchloridlösung von bekanntem Gehalt zugesetzt werden; nach dem Zusatz von kohlensaurem Baryt fällt dann alle Phosphorsäure in Verbindung mit Eisenoxyd und Thonerde.

3) Fresenius hat endlich noch ein Verfahren angegeben, um die Phosphorsäure von den genannten Basen zu trennen. Die Lösung der Verbindung in Salzsäure wird erhitzt und durch Zusatz von schweflig-

saurem Natron reducirt; die hellgrüne Lösung wird dann mit überschüssiger Natronlauge gekocht, bis der Niederschlag schwarz und körnig ist. War von Basen nur Eisenoxyd und Thonerde vorhanden, so ist alle Thonerde und alle Phosphorsäure in der alkalischen Lösung enthalten, während der Niederschlag frei von Phosphorsäure ist.

Sind ausser Eisenoxyd und Thonerde noch Kalk und Magnesia zugegen, so ist die Trennung nicht so einfach, der Niederschlag von Eisenoxyduloxyd enthält dann noch etwas phosphorsauren Kalk oder Magnesia beigemengt; er wird in Salzsäure gelöst, und die Lösung mit schwefligsaurem Natron reducirt, darauf wird die Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron fast neutralisirt, und mit überschüssigem essigsaurem Natron versetzt; nach Zusatz von einigen Tropfen Chlorwasser wird die Lösung gekocht; es scheidet sich hierbei ein Niederschlag ab, der, wenn genug Chlorwasser zugesetzt ward, röthlich braun ist, es ist basisch-phosphorsaures Eisenoxyd; der Niederschlag enthält alle Phosphorsäure, und nur an Eisen gebunden, in der Lösung sind jetzt die Basen vollständig und frei von Phosphorsäure.

Die von dem Niederschlag abfiltrirte alkalische Lösung wird mit Salzsäure sauer gemacht, mit wenig chlorsaurem Kali gekocht, und dann mit Ammoniak und Chlorbarium ausgefällt; nach kurzer Digestion wird der Niederschlag abfiltrirt und ausgewaschen. In diesem Niederschlag ist nun alle Thonerde und alle Phosphorsäure neben Baryt enthalten; er wird in Salzsäure gelöst, mit kohlensaurem Baryt gesättigt, und dann ein Ueberschuss von reinem Natron zugesetzt mit ein wenig kohlensaurem Natron, um den kaustischen Baryt abzuscheiden; die Flüssigkeit wird nach dem Erwärmen filtrirt und ausgewaschen, es löst sich nur die reine Thonerde, während die Phosphorsäure vollständig und frei von Thonerde als phosphorsaurer Baryt zurückbleibt, der in Salzsäure gelöst und durch Schwefelsäure zersetzt wird, um darnach die Phosphorsäure mit Magnesiasalz zu fällen.

4) In Fällen, wo die Substanzen sehr wenig Phosphorsäure im Verhältniss zu Eisenoxyd, Kalk und Magnesia enthalten, wo also namentlich die Menge des Eisenoxyds die directe Abscheidung der Phosphorsäure erschweren und ungenau machen würde, bedient man sich, ohne den Kalk und die Magnesia zuerst abzuscheiden, mit Vortheil des Verfahrens, welches von Fresenius angegeben ist, das Eisen nämlich zuerst in Oxydul zu verwandeln, und nur einen kleinen Theil des Metalls als Oxyd zu lassen, welcher dann in Verbindung mit der Phosphorsäure aus der Lösung in Essigsäure als basisches Salz abgeschieden wird (s. oben bei Trennung der Phosphorsäure von den Oxyden des Eisens, S. 437 und 438).

Prüfung von Eisen und Eisenerzen auf Phosphor und Phosphorsäure, und Bestimmung derselben darin. Ullgren hat, wie Fresenius, zwei Methoden angegeben, die zum Zweck haben, unter Umständen, wo neben viel Eisen und etwas Kalk und Magnesia sehr wenig Phosphorsäure vorhanden ist, diese abzuscheiden und genau bestimmen zu können.

Die Lösung von metallischem Eisen oder von Eisenerz in Salzsäure wird nach vollständiger Oxydation mit Salpetersäure zur Syrupsdicke abgedampft, dann in viel Wasser gelöst, und die möglichst neutrale Flüssigkeit in eine Lösung von überschüssigem Einfach-Schwefelkalium, der etwas kieselsaures Kali zugesetzt ist, gegossen; auf 1 Grm. Eisen

sind etwa 5 Grm. Einfach-Schwefelkalium und 1 Grm. kieselsaures Kali zu nehmen. Der hier sich bildende Niederschlag enthält neben Schwefeleisen die anderen gebildeten elektropositiven Schwefelmetalle, dann kieselsauren Kalk, Magnesia und Thonerde; in der Lösung ist alle Phosphorsäure mit Alkali verbunden, so wie die alkalischen Schwefelsalze von Arsen, Antimon und ähnlichen Metallen.

Die Lösung wird mit frisch gefälltem, noch feuchtem kohlensaurem Bleioxyd digerirt, dann filtrirt, und der Rückstand mit Wasser, welchem $^1/_{10}$ Volum einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Ammoniak und etwas freies Ammoniak zugesetzt ist, nachgewaschen; die Lösung wird angesäuert, durch Eindampfen die noch gelöste Kieselsäure abgeschieden, die trockene Masse in Salzsäure und Wasser gelöst, und da meistens noch ein wenig Eisen in Lösung ist, nach Zusatz von Weinsäure die Phosphorsäure mit Magnesiasalz und Ammoniak gefällt.

Ullgren hat noch ein anderes Verfahren angegeben, bei welchem er Cyankalium anwendet, da das phosphorsaure Magnesia-Ammoniak in Ferrocyankalium weniger löslich ist als in weinsaurem Eisenoxyd-Ammoniak. Die Lösung des Eisens oder Eisenerzes in Salzsäure wird nach der Oxydation mit Salpetersäure im Wasserbade eingedampft der Rückstand in Wasser gelöst, und mit concentrirten Lösungen (au 1 Grm. Eisen) von Weinsäure (8 Grm.), dann überschüssiger schwefelsaurer Magnesia und zuletzt von Cyankalium (14 Grm.) gemengt. Die tiefrothe Flüssigkeit wird mit Schwefelkalium versetzt, bis die anfang. hellgelbe Farbe wieder dunkler geworden ist. Nach einigen Stunden hat sich dann ein hellgelber schwefelhaltender Niederschlag von unreiner phosphorsaurer Magnesia-Ammoniak gebildet; er wird nach dem Auswaschen und Trocknen in einem Platintiegel zum Verbrennen des Schwefels erhitzt, und dann mit kohlensaurem Alkali geschmolzen; die geschmolzene Masse wird mit Wasser ausgekocht, das Filtrat mit Salzsäure übersättigt, und nach Zusatz von etwas Weinsäure mit schwefelsaurer Magnesia und Ammoniak gefällt.

Ist in der Lösung des Eisens oder Eisenerzes Kalk, so fällt dieser mit nieder; es wird dann nach dem Zusatz von Cyankalium die Phosphorsäure mit Chlorcalcium gefällt; der Niederschlag von phosphorsaurem Kalk wird nach dem Auswaschen mit Alkohol und Schwefelsäure zersetzt, und aus dem Filtrat nach dem Verdampfen des Alkohols und nach Zusatz von etwas Weinsäure die Phosphorsäur gefällt.

Bestimmung der Phosphorsäure in organischen Substanzen. Der Phosphor ist in organischen Stoffen zum Theil al phosphorsaures Salz, theils wohl in organischer Verbindung enthalten; wird die organische Substanz durch Verkohlung bei nicht zu hohe Temperatur zerstört, so entziehen Wasser und Salzsäure der Kohle unter anderen auch phosphorsaure Salze; wird die mit den angegebene Lösungsmitteln gut ausgewaschene Kohle durch Erhitzen an der Lu eingeäschert, so bleibt ein Aschenrückstand, und darunter oft phosphor saure Salze, die, wären sie als solche in der verkohlten Masse scho vorhanden gewesen wären, sich in Wasser und Säure hätten löse müssen (Rose).

Hinterlassen organische Stoffe beim vorsichtigen Einäschern ei basische oder zweibasische phosphorsaure Salze ($RO \cdot {}_aPO_5$ od $2RO \cdot {}_bPO_5$), so kann bei sehr starkem Glühen durch die überschü

sige Kohle aus einem Theil der Säure Phosphor abgeschieden und verflüchtigt werden, indem sich zugleich dreibasisches Salz ($3 RO . {}_{c}PO_5$) bildet (Erdmann).

Besonders bei Gegenwart von Kieselsäure kann durch zu starkes Glühen eine solche Abscheidung und Verflüchtigung von Phosphor stattfinden. Es ist daher bei Bestimmung der Phosphorsäure in organischen Substanzen die grösste Vorsicht in Bereitung der Asche anzuwenden (s. Analyse der Asche; Supplement S. 391 u. ff.).

Zur Abscheidung und Bestimmung der Phosphorsäure in der Asche kann eine der in diesem Artikel beschriebenen Methoden angewandt werden (vergl. weiter Supplement S. 394 u. ff.).

Bestimmung der Phosphorsäure im Harn. Zur schnellen Bestimmung der Phosphorsäure im Harn wird derselbe, nach der Angabe von Liebig, zuerst mit Essigsäure und essigsaurem Natron, und dann mit einer titrirten Lösung von Eisenchlorid versetzt, so lange dasselbe gefällt wird; der geringste Ueberschuss von Eisen giebt sich in einer abfiltrirten Probe des Harns auf Zusatz von Ferrocyankalium durch die blaue Färbung zu erkennen (Breed). Dunckelenberg giebt an, dass die Gränze der Reaction undeutlich sey, wenn nicht hinreichend Essigsäure genommen war; er setzt daher neben essigsaurem Natron concentrirte Essigsäure von 1,071 specif. Gewicht hinzu. Er hält es für zweckmässig, aus dem Harn zuerst die Phosphorsäure durch Magnesiasalz und Ammoniak zu fällen, und in der Auflösung dieses ausgewaschenen Niederschlags dann erst durch Titrirung die Quantität der Säure zu bestimmen (vergl. das Weitere im Journ. für prakt. Chem. Bd. LXIV, S. 235).

Zur Darstellung der titrirten Eisenchloridlösung werden 15,556 Grm. reines metallisches Eisen in Salzsäure aufgelöst, nach vollständiger Oxydation mit Salpetersäure wird die Flüssigkeit abgedampft, um alle freie Säure zu entfernen; der Rückstand wird in so viel Wasser gelöst, um 2 Liter Flüssigkeit zu erhalten; 1 Cub.-Cent. der Lösung entspricht dann 10 Milligrm. Phosphorsäure (PO_5).

Trennung der Phosphorsäure von Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure. Die genannten Säuren stören im gebundenen Zustande durchaus nicht die Bestimmung der ${}_{c}$Phosphorsäure als ${}_{c}$phosphorsaures Magnesia-Ammoniak. Auf der anderen Seite sind die Unlöslichkeit des Chlorsilbers oder des schwefelsauren Baryts in verdünnter Salpetersäure, worin sich ${}_{c}$phosphorsaures Silberoxyd oder Baryt leicht lösen, Mittel, um diese Säuren zu scheiden.

Die Trennung der Phosphorsäure von der Oxalsäure s. Bd. V, S. 815. *Fe.*

Phosphorschwefel s. Phosphorsulfurete.

Phosphorschwefelchlorid s. Phosphorchloride.

Phosphorstickstoff, **Phosphorstickstoffhydrat** s. Phosphorstickstoffverbindungen.

Phosphorstickstoffverbindungen.

Die Verbindungen der Phosphorchloride mit Ammoniak sind leicht zersetzbar, und es

bilden sich hier sehr verschiedenartige, oft leicht veränderliche Producte, deren Untersuchung noch sehr unvollständig ist, und die wir daher nur wenig kennen (vergl. Phosphorperchlorid, Zersetzung durch Ammoniak.

Phosphamid (Gerhardt), Phosphorstickstoffhydrat (Liebig und Wöhler).

Diese Verbindung ist ursprünglich von Liebig und Wöhler entdeckt; nach ihnen ist die Zusammensetzung derselben: $PN_2H_2O_2$, das sind die Elemente des Phosphorstickstoffs + Wasser : $PN_2 + 2HO$, wenn auch die Verbindung nicht als ein eigentliches Hydrat desselben betrachtet werden kann. Gerhardt[1]) giebt diesem Körper die Zusammensetzung: $PN_2H_3O_2$, demnach unterscheidet sich diese Formel von der ersteren nur durch den Mehrgehalt von 1 Aeq. H. Er hält den Körper für ein Amid des phosphorsauren Ammoniaks, welches die Elemente von 1 Aeq. Phosphorsäure und 2 Aeq. Ammoniak (NH_3) — 3 Aeq. Wasser enthält:

$$PO_5 + 2NH_3 - 3HO = PN_2H_3O_2.$$

Nach ihm nimmt diese Verbindung unter Einfluss von Säuren oder Basen auch leicht Wasser auf und geht wieder in phosphorsaures Ammoniak über. Diese Thatsache würde die Zusammensetzung ausser Zweifel stellen, wenn sich keine andere Producte bilden, aber nach anderen Angaben wird der Körper nicht in dieser einfachen Weise zersetzt.

Gladstone[2]) giebt die Zusammensetzung dieser Phosphorstickstoffverbindung zu $P_2H_6N_4O_9$; diese Formel passt am nächsten zu seinen Analysen; er glaubt aber, dass die wirkliche Zusammensetzung vielleicht $PH_3N_2O_5$ sey; doch weicht diese Formel im Sauerstoff so sehr von den Formeln der anderen Chemiker ab, dass Gladstone eine andere Substanz als sie gehabt haben muss, wenn nicht die Bestimmung des Phosphors und namentlich des Stickstoffs fehlerhaft ausgefallen ist, wobei dann aller Verlust als Sauerstoff berechnet ist.

Nach Liebig und Wöhler enthält das mit Wasser behandelte Phosphorchlorid-Ammoniak vielleicht Phosphorstickstoff in Verbindung mit Chlorammonium; wird die Masse ausgewaschen, so treten die Elemente des Wassers an die Stelle des Salmiaks.

Nach Gerhardt bildet sich zuerst ein für sich nicht isolirbares Chlorphosphamid, wahrscheinlich $PCl_3N_2H_4$; dieses zerlegt sich beim Abwaschen mit Wasser unter Aufnahme der Elemente desselben in Salzsäure, oder bei Gegenwart von Ammoniak in Chlorammonium, und Phosphamid:

$$\underbrace{PCl_3N_2H_4}_{\text{Chlorphosphamid}} + 2HO = \underbrace{PO_2N_2H_3}_{\text{Phosphamid.}} + 3HCl.$$

Zur Darstellung von Phosphamid wird die weisse Masse, welche durch Einwirkung von Ammoniakgas auf Phosphorperchlorid erhalten ist, mit Wasser ausgewaschen, so lange sich noch Salmiak löst. Bei Anwendung von kaltem Wasser ist dazu eine sehr lange Zeit er-

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3] T. XVIII, p. 188; T. XX p. 255. — Pharm. Centralbl. 1847, S. 607. — Jahresber. von Liebig u. Kopp, 1847, S. 585.

[2]) Chem. Soc. Qu. Jonrn II, p. 121. — Jahresber. von Liebig u. Kopp, 1849, S. 259.

forderlich; man wäscht deshalb einige Mal mit heissem Wasser und kocht den Rückstand mit einer Lösung von reinem Kali aus, wobei sich Ammoniak entwickelt, das Aussehen der weissen, pulverigen Masse sich aber nicht verändert; danach wird mit verdünnter Salpetersäure oder Schwefelsäure, und zuletzt mit reinem Wasser abgewaschen (Wöhler und Liebig).

Nach einem anderen Verfahren zur Darstellung des Phosphamids wird das Phosphorperchlorid-Ammoniak mit Aether ausgezogen und krystallisirt. Oder man destillirt die durch Einwirkung von Ammoniak gebildete Masse mit Wasser, und kocht sie dann noch 5 — 6 Stunden damit (um allen Chlorphosphorstickstoff zu entfernen), bis eine getrocknete Probe des Rückstandes beim Erhitzen kein Sublimat von Chlorammonium mehr zeigt (Gladstone).

Nach Gerhardt wird das Phosphorperchlorid mit trockenem Ammoniakgas möglichst gesättigt, dann zerrieben, wieder mit Ammoniak behandelt, und diese Operationen wiederholt, so lange noch Ammoniak absorbirt wird. Die Masse wird dann in Wasser vertheilt; die Flüssigkeit reagirt Anfangs neutral oder selbst alkalisch, bei längerem Stehen wird sie bald wieder sauer. Die weisse, pulverige, unlösliche Masse wird nun auf einem Filter zuerst mit kaltem, dann mit heissem Wasser ausgewaschen, so lange das Waschwasser noch mit salpetersaurem Silberoxyd eine auf Zusatz von Salpetersäure nicht verschwindende Trübung von Chlorsilber giebt; es bildet sich nämlich immer auch etwas Metaphosphorsäure, welche durch die Silberlösung zugleich gefällt wird.

Das Phosphamid ist eine weisse, pulverige Masse, welche in Wasser, Alkohol, Aether und Terpentinöl ganz unlöslich ist; es verliert bei 100° C. kein Wasser; längere Zeit auf 220° C. erhitzt, entwickelt es Ammoniak und es bildet sich ein Biphosphamid (s. unten).

Mit metallischem Kupfer geglüht, wird das Phosphamid zerlegt; es bildet sich Ammoniak und weisses Phosphorkupfer und eine rothe geschmolzene Masse, vielleicht phosphorsaures Kupferoxydul; beim Glühen mit Kupferoxyd werden Wasser und salpetrige Säure neben Stickgas gebildet; mit Natronkalk geglüht, entwickelt sich aller Stickstoff in Form von Ammoniak, so dass er auf diese Weise bestimmt werden kann.

Wird feuchtes Phosphamid bis zum Glühen erhitzt, so entweicht Ammoniak in reichlicher Menge, und es bleibt Metaphosphorsäure mit wenig metaphosphorsaurem Ammoniak zurück (Gerhardt). Mit Aetzkali geschmolzen, bildet es phosphorsaures Kali und Ammoniak. Siedende Salpetersäure oder Salzsäure zersetzen es nicht, concentrirte Schwefelsäure zersetzt es beim Erhitzen unter Entwickelung von schwefliger Säure. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt es in Ammoniak und Phosphorsäure ohne Bildung anderer Producte (Gerhardt).

Biphosphamid.

Gerhardt hat dieses Zersetzungsproduct aus dem Phosphamid durch Erhitzen erhalten; es ist nach ihm ein wasserstofffreier Körper, PNO_2, und entsteht, indem beim Erhitzen des Phosphamids sich aller Wasserstoff desselben mit der Hälfte des vorhandenen Stickstoffs zu Ammoniak verbindet und als solches entweicht (Gerhardt):

$$\underbrace{PN_2H_3O_2}_{\text{Phosphamid}} = \underbrace{PNO_2}_{\text{Biphosphamid.}} + NH_3.$$

Das Biphosphamid lässt sich als das Amid oder vielmehr als das Nitril des metaphosphorsaurem Ammoniumoxyds ansehen.

$$\underbrace{PNO_2}_{\text{Biphosphamid}} + 4HO = \underbrace{NH_4O \,.\, PO_5}_{\text{Metaphosphorsaures Ammoniumoxyd.}}$$

Man erhält das Biphosphamid durch anhaltendes Erhitzen des möglichst trockenen Phosphamids bei Abschluss der Luft bis zur dunkeln Rothglühhitze; unter Entweichen von Ammoniak bleibt es als ein grünlich-weisser, im reinen Zustande vielleicht weisser Körper zurück.

Bei Gegenwart von Feuchtigkeit in einer Röhre erhitzt, zerlegt sich das Biphosphamid unter Bildung von Metaphosphorsäure und Ammoniak; mit Kali geschmolzen, verwandelt es sich in phosphorsaures Kali und freies Ammoniak.

Phosphorstickstoff. Phospham.

Dieser Körper ist von H. Rose entdeckt; er erhielt ihn durch Erhitzen von Phosphorchlorid-Ammoniak oder Phosphorbromid-Ammoniak, sowie auch aus Phosphorperchlorid-Ammoniak; Wöhler und Liebig hatten ihn fast gleichzeitig mit Rose durch Einwirkung von Phosphorperchlorid-Ammoniak auf Salmiak in der Hitze erhalten; nach den Angaben von Rose, und von Wöhler und Liebig, ist diese Verbindung Phosphorstickstoff, PN_2; sie enthält weder Sauerstoff noch Wasserstoff. Nach Gerhardt enthält das Product der Zersetzung von Phosphorperchlorid-Ammoniak durch Hitze noch Wasserstoff und ist PN_2H; er nennt es Phospham, da es nach ihm auch wieder die Elemente von phosphorsaurem Ammoniak minus Wasser enthält.

$$\underbrace{2\,NH_4O, HO \,.\, PO_5}_{\text{Phosphorsaures Ammoniak}} - 8\,HO = \underbrace{PN_2H}_{\text{Phospham.}}$$

Nach H. Rose bildet sich beim Erhitzen von Phosphorchlorid-Ammoniak neben Phosphorstickstoff: Salmiak, Ammoniak, Phosphordampf, Wasserstoffgas:

$$\underbrace{5\,(PCl_3 \,.\, 5\,NH_3)}_{\text{Phosphorchlorid-Ammoniak}} = \underbrace{4\,PN_2}_{\text{Phosphorstickstoff}} + \underbrace{15\,NH_4Cl}_{\text{Chlorammonium.}} + 2\,NH_3 + P + 9\,H.$$

Nach Wöhler und Liebig geht die Zersetzung in folgender Weise vor sich:

$$\underbrace{7\,PCl_5 + 10\,NH_3}_{\text{Phosphorperchlorid-Ammoniak}} = \underbrace{P_3Cl_5N_2}_{\text{Chlorphosphorstickstoff}} + \underbrace{4\,PN_2}_{\text{Phosphorstickstoff}} + \underbrace{30\,HCl.}_{\text{Chlorwasserstoff}}$$

Eine sehr geringe Menge von Wasserstoffgas, welches sich entwickelte, rührt wahrscheinlich von einer kleinen Menge Wasser her.

Nach Gerhardt bildet sich zuerst bei Einwirkung von Ammoniak auf Phosphorperchlorid wahrscheinlich ein Chlorphosphamid:

$$PCl_5 + 2\,NH_3 = \underbrace{PCl_3 + N_2H_4}_{\text{Chlorphosphamid.}} + 2\,HCl.$$

Beim Erhitzen unter sorgfältigem Abschluss von Luft und besonders von Feuchtigkeit zerfällt das Chlorphosphamid in Phospham und Chlorwasserstoffsäure.

$$\underbrace{PCl_3N_2H_4}_{\text{Chlorphosphamid}} = \underbrace{PN_2H}_{\text{Phospham.}} + 3\,HCl.$$

Nach Gerhardt bildet sich reines Phospham nur bei vollständigem Abschluss aller Feuchtigkeit; da das Phosphorperchlorid-Ammoniak aber sehr begierig Feuchtigkeit anzieht, so erhält man immer ein Gemenge von reinem Phospham mit viel Biphosphamid (PNO_2); das letztere enthält nun fast genau so viel Phosphor (52,5 Proc.), als die erstere Verbindung (51,6 Proc.), daher der Phosphorgehalt des Gemenges stimmt; dagegen ist der Stickstoffgehalt beider Körper sehr verschieden (25,8 und 45,9 Proc.); man erhält deshalb bei dem unreinen Phospham viel weniger Stickstoff, als die Formel geben soll; zugleich enthält das Gemenge noch immer etwas Chlorphosphamid, so dass reines Phospham noch gar nicht bekannt ist (Gerhardt).

Der Phosphorstickstoff wird erhalten, indem man frisch bereitetes Phosphorchlorid-Ammoniak bei vollständigem Luftabschluss in einer starken, schwer schmelzbaren Glasröhre in einem Strom trockener Kohlensäure glüht, so lange sich noch Nebel von Salmiak zeigen; dabei entweicht Phosphordampf, Ammoniakgas und Wasserstoff; den Rückstand, welcher, wenn das Phosphorchlorid-Ammoniak Feuchtigkeit enthält, röthlich, sonst aber weiss ist, lässt man in einem Strom von Kohlensäuregas erkalten (H. Rose).

Man erhält den Phosphorstickstoff ebenfalls, wenn dampfförmiges Phosphorperchlorid-Ammoniak durch eine lange Glasröhre geleitet wird, in welcher Salmiak bis nahe zum Verdampfen erhitzt ist: es bildet sich hier ein blendend weisser, nicht flüchtiger Körper, welcher aber hartnäckig einige Procent einer Chlorverbindung zurückhält. Erhitzt man Salmiak in Dampf von Phosphorchlorid, so bildet sich lockerer Phosphorstickstoff, der an einzelnen Stellen roth oder braun gefärbt erscheint.

Der sogenannte Phosphorstickstoff ist ein weisses lockeres Pulver; bei Abschluss der Luft ist er selbst in starker Rothglühhitze weder schmelzbar noch flüchtig; an der Luft erhitzt, bildet er dicke weisse Nebel, indem er sich zu Phosphorsäure oxydirt, aber nur auf der Oberfläche und ohne Flamme.

Trockenes Wasserstoffgas über glühenden Phosphorstickstoff geleitet, erzeugt Ammoniak und Phosphor. Chlorgas oder Salzsäuregas zersetzen ihn selbst im glühenden Zustande nicht; eben so indifferent verhält sich schmelzender Schwefel. Verdünnte siedende Salzsäure, Salpetersäure oder Schwefelsäure wirken kaum verändernd ein; concentrirte Salpetersäure oxydirt ihn langsam zu Phosphorsäure; heisse concentrirte Schwefelsäure löst ihn unter Entwickelung von schwefliger Säure.

Trockenes Schwefelwasserstoffgas zerlegt den Phosphorstickstoff in der Rothglühhitze, indem sich ein flüchtiges Product bildet, welches beim Erkalten ein gelblichweisses, im frischen Zustande geruchloses Pulver giebt; dasselbe zieht an der Luft bald Feuchtigkeit an, und riecht dann nach Schwefelwasserstoffgas; es ist sehr brennbar und entzündet sich an der Luft schon bei Sonnenwärme, indem es mit weisser leuchtender Flamme zu Phosphorsäure verbrennt; durch Salpetersäure wird es oxydirt, wobei sich Schwefelsäure und Phosphorsäure bilden.

Mit Kalilauge lässt sich der Phosphorstickstoff ohne alle Veränderung sieden; mit Kalihydrat oder mit kohlensaurem Kali geschmolzen, verwandelt er sich in phosphorsaures Kali, wobei sich, nach Rose, Ammoniakgas, Stickstoffgas und Wasserstoff entwickeln, nach Gerhardt nur Ammoniakgas, nebst einer Spur von Chlorammonium, welches sich aus dem beigemengten Chlorphosphamid bildet.

Der Phosphorstickstoff verpufft beim Erhitzen mit salpetersauren oder chlorsauren Salzen; mit Quecksilberoxyd erhitzt, zersetzt er sich unter Feuererscheinung und Bildung von Phosphorsäure; mit Kupferoxyd erhitzt, verbrennt er unter Bildung von phosphorsaurem Kupferoxyd und salpetriger Säure.

Chlorphosphorstickstoff.

Dieses Zersetzungsproduct des Phosphorperchlorids mit Ammoniak ist zuerst von Wöhler und Liebig entdeckt, später von Gladstone[1]) weiter untersucht; die Zusammensetzung ist von Wöhler und Liebig zu $P_3N_2Cl_5$ angegeben, und von Gladstone bestätigt; Laurent[2]) hält es für wahrscheinlicher, dass die Formel $PNCl_2$ sey.

Der Chlorphosphorstickstoff bildet sich neben Salmiak und Chlorphosphamid beim Sättigen von Phosphorperchlorid mit Ammoniakgas; er entsteht auch durch Einwirkung von Phosphorperchlorid auf Salmiak in der Hitze. Das durch wiederholte Behandlung mit Ammoniak möglichst vollständig gesättigte Phosphorperchlorid wird mit wasserfreiem Aether geschüttelt, wobei sich der Chlorphosphorstickstoff löst und beim Verdampfen des Aethers in Krystallen ausscheidet. — Oder man destillirt das Phosphorperchlorid-Ammoniak mit Wasser in einer Retorte mit Vorlage, wobei der Chlorphosphorstickstoff schmilzt, sich auf dem Wasser sammelt, und mit demselben verdampft.

Durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Chlorammonium wird der neue Körper erhalten, wenn man in einer langen Röhre von hartem Glase Chlorammonium bis nahe zum Verdampfen erhitzt, und dann Dämpfe von Phosphorperchlorid darüber leitet; es bildet sich viel Salzsäure, und in dem kälteren Theil des Glasrohrs scheidet sich Chlorphosphorstickstoff in Krystallen ab; durch Abwaschen mit Wasser, und Umkrystallisiren aus Aether wird die Verbindung rein erhalten. Oder man erhitzt ein Gemenge von 1 Thl. Phosphorperchlorid mit 2 Thln. Chlorammonium in einem Kolben, welcher mit zwei oder mehreren Vorlagen verbunden ist; das Gemenge wird zuerst roth und

---

[1]) Chem. Soc. Qu. J. T. III, p. 135 et 353. — Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. LXXVI, S. 74 u. Bd. LXXVII, S. 314. — Pharm. Centralbl. 1851, S. 65.

[2]) Compt. rend. de l'acad. T. XXXI, p. 356. — Jahresber. von Liebig u. Kopp. 1850, S. 286.

dann braun, und nun sublimirt der Chlorphosphorstickstoff; in der ersten trockenen und gut abgekühlten Vorlage verdichtet sich derselbe nebst Phosphoroxychlorid mit Salzsäure; in der letzten Wasser enthaltenden Vorlage sammelt sich Salzsäure, es setzt sich aber auch noch eine geringe Menge Chlorphosphorstickstoff ab. Im Ganzen wird von 16 Thln. Phosphorperchlorid nur etwa 1 Thl. Chlorphosphorstickstoff gewonnen.

Der Chlorphosphorstickstoff wird durch Sublimation oder bei der Krystallisation aus Alkohol oder aus Alkohol und Aether in rhombischen Krystallen mit Winkeln von 48° bis 49° erhalten; aus reinem Aether krystallisirt er in sechsseitigen Pyramiden an der Basis mit Winkeln von 132° und 114°. Die Krystalle sind glänzend, spröde und leicht zu pulvern, sie sind schwerer als Wasser, beim Erhitzen an der Luft bilden sich dichte weisse Dämpfe von eigenthümlichem, aber nicht scharfem Geruch. Der Chlorphosphorstickstoff schmilzt bei 114° C. (Gladstone) zu einer klaren Flüssigkeit, die leichter als Wasser ist, bei 240° C. siedet, und unzersetzt sublimirt; er verdampft auch schon bei gewöhnlicher Temperatur, aber nur langsam.

Der Chlorphosphorstickstoff wird von Wasser nur schwierig benetzt, und ist darin unlöslich, er löst sich aber in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Terpentinöl, Benzol und anderen Kohlenwasserstoffen. — In Wasserstoff oder Schwefelwasserstoff sublimirt er ohne alle Veränderung. Auch durch Erhitzen mit Jod wird er nicht zersetzt. — Mit Schwefelsäure, Salpetersäure oder Salzsäure erwärmt, schmilzt er ohne zersetzt zu werden; nur concentrirte rauchende Salpetersäure greift den festen Chlorphosphorstickstoff langsam an, leichter wenn er in Alkohol oder Terpentinöl gelöst ist; wässerige alkalische Lösungen zeigen auch keine Einwirkung. Dagegen zersetzt er sich allmälig, wenn er in Alkohol oder in gewöhnlichem (nicht in wasserfreiem) Aether gelöst ist, langsam bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Erwärmen; es bildet sich hier unter anderen Producten Bistickstoffphosphorsäure und Salzsäure; auch durch Kali, Natron oder Ammoniak wird die alkoholische Lösung des Chlorphosphorstickstoffs leicht zersetzt, indem beim Erhitzen neben Chlormetall Stickstoffphosphorsäure entsteht.

Wird der Chlorphosphorstickstoff mit Kupferoxyd geglüht, so entwickelt sich Stickgas und salpetrige Säure; bei Einwirkung von dampfförmigem Chlorphosphorstickstoff auf glühendes Eisen bildet sich Stickgas, Phosphoreisen und Chloreisen. Auch durch Einwirkung von chromsaurem Bleioxyd wird er in der Hitze vollständig zersetzt. Beim Erhitzen mit metallischem Silber erzeugt sich weisses Chlorsilber, ein in Salpetersäure unlösliches Silbersalz und Ammoniak; auch der in Aether gelöste Chlorphosphorstickstoff wird durch metallisches Silber zerlegt, indem sich Chlorsilber und das unlösliche Silbersalz nebst freier Säure bilden. Eine alkoholische Lösung des Chlorphosphorstickstoffs giebt auf Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd einen Niederschlag von Chlorsilber.

Bistickstoffphosphorsäure.

Diese Säure ist ein Zersetzungsproduct des Chlorphosphorstickstoffs durch Einwirkung von Wasser, von gewöhnlichem Aether oder von

Alkohol; sie ist 1850 von Gladstone[1]) zuerst dargestellt, und Deutostickstoffphosphorsäure genannt, aber bis jetzt nur unvollständig untersucht. Die Zusammensetzung der freien Säure ist direct nicht ermittelt, in den Verbindungen nimmt Gladstone sie zu $P_3N_2O_5$ an; diese Annahme ist mehr auf theoretische Gründe gestützt, als durch entscheidende Analysen festgestellt, denn letztere stimmen weder unter einander, noch mit der Formel, und weder die Verbindungen noch das Zersetzungsproduct der Bistickstoffphosphorsäure sind hinreichend genau untersucht. Auch der Name scheint nicht glücklich gewählt, doch wäre es zu früh, einen anderen an seine Stelle zu setzen.

Nach Gladstone bildet sich Bistickstoffphosphorsäure aus dem Chlorphosphorstickstoff durch Aufnahme von Sauerstoff aus dem Wasser bei gleichzeitiger Bildung von Salzsäure:

$$\underbrace{P_3N_2Cl_5}_{\text{Chlorphosphorstickstoff}} + 5HO = \underbrace{P_3N_2O_5}_{\text{Bistickstoffphosphorsäure.}} + 5HCl.$$

Gerhardt[2]) hält es für möglich, dass Gladstone's Bistickstoffphosphorsäure die Phosphamsäure sey, deren Zusammensetzung PH_4NO_6 seyn würde, ihre Bildung aus Chlorphosphorstickstoff ($PNCl_2$ nach Gerhardt) bestände einfach in der Aufnahme von Wasser ($6HO$) unter Abscheidung von Salzsäure ($2HCl$). Die wasserhaltende Phosphamsäure enthielte dann die Elemente von metaphosphorsaurem Ammoniak ($NH_4O \cdot PO_5$). Diese Formeln von Gerhardt und Laurent sind freilich sehr einfach, ihnen fehlt aber bis jetzt alle experimentelle Begründung.

Zur Darstellung von Bistickstoffphosphorsäure wird die weisse Masse, wie man sie beim Behandeln des Phosphorperchlorids mit Ammoniak erhält, mit gewöhnlichem Aether einige Zeit erhitzt, aus der Lösung krystallisirt die neue Säure beim Verdampfen in federartigen Krystallen, während Salzsäure und eine ölige auf Zusatz von Wasser sich abscheidende aromatische Flüssigkeit in Lösung bleibt. Die Säure verliert, nachdem sie an der Luft getrocknet ist, auch bei 100° C. nichts mehr an Gewicht; bei höherer Temperatur wird sie zersetzt, es bildet sich Ammoniakgas, und ein flüchtiges phosphorhaltendes, nicht weiter untersuchtes Ammoniaksalz, während Stickstoffphosphorsäure zurückbleibt.

Die Säure wird durch Oxydationsmittel kaum angegriffen, in concentrirter Schwefelsäure löst sie sich in der Kälte ohne Zersetzung. Beim Kochen mit Kalilösung oder Barytwasser entwickelt sie kein Ammoniak.

Die Bistickstoffphosphorsäure neutralisirt die Basen; die löslichen bistickstoffphosphorsauren Alkalien werden durch die schweren Metalloxyde in der Kälte meist nicht gefällt; beim Erhitzen der Flüssigkeiten schlägt sich in Folge von Zersetzung dann stickstoffphosphorsaures Metalloxyd nieder. Welche Producte sich dabei noch etwa weiter bilden, scheint nicht untersucht zu seyn.

Bistickstoffphosphorsaures Aethyloxyd soll die aromatische Flüssigkeit seyn, welche sich bei Einwirkung von gewöhnli-

[1]) Literatur s. bei Chlorphosphorstickstoff.
[2]) Compt. rend. par Laurent et Gerhardt 1851, p. 30.

chem Aether oder Alkohol auf Chlorstickstoffphosphor bildet, und nach dem Absetzen der Krystalle durch Wasser abgeschieden wird. Lässt man Chlorphosphorstickstoff, mit wenig Alkohol übergossen, längere Zeit stehen, so verwandeln die Krystalle sich nach und nach in diese ölige Flüssigkeit, und dabei bildet sich nur Salzsäure. Durch Destillation scheint die Flüssigkeit zersetzt zu werden.

Das bistickstoffphosphorsaure Ammoniak, ist nach Gladstone's Vermuthung, $3 NH_4 O . P_3 N_2 O_5 + 3 HO$. Das Salz wird mit Chlorammonium vermischt erhalten, wenn Chlorphosphorstickstoff durch eine alkoholische Lösung von Ammoniak zersetzt wird. Es scheidet sich aus einer concentrirten Lösung der Bistickstoffphosphorsäure auf Zusatz von hinreichend Ammoniak krystallinisch ab. Es ist an feuchter Luft zerfliesslich; für sich erhitzt, wird es zersetzt. In wässeriger Lösung erwärmt, giebt es ein neutrales Salz, welches sich zur Syrupsdicke abdampfen lässt ohne zu krystallisiren; in wenig Wasser gelöst, bildet sich auf Zusatz von starkem Ammoniak wieder krystallinisches Ammoniaksalz.

Der bistickstoffphosphorsaure Baryt hat bei 100° C. getrocknet, nach Gladstone, wahrscheinlich die Formel: $3 BaO . P_3 N_2 O_5 + 3 HO$. Das Salz gab ihm aber von 46 bis 55 Proc. Baryt, von 11 bis 22 Proc. Phosphor und 1 bis 5 Proc. Stickstoff. Die freie Bistickstoffphosphorsäure wird in concentrirter Lösung durch Barytsalze gefällt, doch entsteht ein reichlicherer Niederschlag, wenn sie vorher mit Ammoniak neutralisirt ist; der Niederschlag löst sich in einem grossen Ueberschuss von Ammoniak.

Mit Kali neutralisirt, giebt die Bistickstoffphosphorsäure auf Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd einen Niederschlag, welcher 53 Proc. Silberoxyd enthält.

Stickstoffphosphorsäure.

Ein Zersetzungsproduct des Chlorphosphorstickstoffs, von Gladstone [1]) dargestellt. Er giebt als die Zusammensetzung der wasserfreien Verbindung $= P_2 N O_5$ an. In welcher Weise sie aus dem Chlorphosphorstickstoff entsteht, und welche Producte sich sonst noch bilden, ist nicht nachgewiesen. Laurent [2]) meint, diese Stickstoffphosphorsäure sey vielleicht eine Pyrophosphamsäure, und ihre Zusammensetzung im wasserfreien Zustande $P_2 N O_7$, und die Verbindungen mit Metalloxyden $= 3 MO . P_2 N O_7 + 2 HO$; ihre Bildung lasse sich dann folgendermaassen interpretiren:

$$\underbrace{2 (P N Cl_2)}_{\text{Chlorphosphorstickstoff}} + 12 HO = 3 HCl + NH_4 Cl = \underbrace{5 HO . P_2 N O_7}_{\text{Pyrophosphamsäure.}}$$

Der Bildung der Pyrophosphamsäure gehe dann aber die Bildung der Phosphamsäure (Bistickstoffphosphorsäure?) voraus, diese zerfalle beim Sieden in Ammoniak und Pyrophosphamsäure:

$$\underbrace{2 (P H_4 N O_6)}_{\text{Phosphamsäure}} = NH_3 + \underbrace{5 HO . P_2 N O_7}_{\text{Pyrophosphamsäure.}}$$

---

[1]) Literatur s. oben bei Chlorphosphorstickstoff.

[2]) Compt. rend. de l'acad. T. XXXI. p. 356. — Jahresber. von Liebig und Kopp 1850, S. 286.

Laurent ist zu dieser Ansicht bloss durch theoretische Speculation gelangt. Gladstone hat freilich wirkliche Untersuchungen gegeben, aber seine Analysen, selbst bei dem Eisenoxydsalz, welches am reinsten erhalten werden soll, stimmen weder miteinander noch mit der Formel so weit überein, dass man diese als richtig ansehen könnte. Nur so lange keine vollständigere Untersuchung vorhanden ist, muss man die mangelhaften Resultate von Gladstone festhalten, ohne sie aber als erwiesen gelten lassen zu können.

Die Stickstoffphosphorsäure bildet sich, nach Gladstone, beim längeren Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Kali oder Ammoniak mit Chlorphosphorstickstoff, indem wahrscheinlich zuerst immer Bistickstoffphosphorsäure entsteht, welche beim Erhitzen in Stickstoffphosphorsäure übergeht. Die stickstoffphosphorsauren Salze bilden sich auch beim Kochen einer neutralen Lösung eines bistickstoffphosphorsauren Metalloxyds nach Zusatz von Eisenoxydsalz oder von einem ähnlichen Metallsalz. Ob bei der Umwandlung der Bistickstoffphosphorsäure in Stickstoffphosphorsäure sich noch ein anderes Product (Ammoniak vielleicht) bilde oder nicht, ist von Gladstone nicht angegeben.

Zur Darstellung der Stickstoffphosphorsäure wird der Chlorphosphorstickstoff mit einer weingeistigen Lösung von Kali oder Ammoniak behandelt, die Lösung zur Trockne abgedampft, wieder in Wasser gelöst und neutralisirt; nachdem die Lösung mit einem Eisenoxydsalz versetzt ist, wird sie erhitzt, wobei sich ein Niederschlag von stickstoffphosphorsaurem Eisenoxydsalz bildet, aus welchem Salz die anderen Verbindungen der Säure durch doppelte Zersetzung dargestellt werden.

Die freie Säure soll aus dem Silbersalz durch Zersetzung mit nicht überschüssiger Salzsäure und Verdunsten der Flüssigkeit als eine halbfeste, unkrystallinische Masse erhalten werden, welche an feuchter Luft zerfliesst, in Alkohol löslich ist, und starkes Erhitzen verträgt ohne zersetzt zu werden. Diese freie Säure ist nicht untersucht. Auch die Salze sind nur unvollständig bekannt; sie enthalten 3 Aeq. Metalloxyd auf 1 Aeq. Säure, und wie es scheint immer noch Wasser: $3\,MO\,.\,PNO_5 + HO$. Die Verbindungen der Stickstoffphosphorsäure mit den schweren Metalloxyden sind meistens weisse flockige Niederschläge, das Kupfersalz ist blau, das Kobaltoxydulsalz roth. Nur das Eisenoxydsalz wird aus sauren Lösungen gefällt, und ist daher am leichtesten rein und frei von Phosphorsäure zu erhalten.

Das stickstoffphosphorsaure Ammoniak wird durch Zersetzung des Bleisalzes mit nicht überschüssigem Ammoniak und Abdampfen im Vacuum als eine zähe Masse erhalten.

Der stickstoffphosphorsaure Baryt, $3\,BaO\,.\,P_2NO_5 + 2\,HO$, wird durch Zersetzung des Eisenoxydsalzes mittelst Kali und Fällen der neutralen Lösung mit einem gelösten Barytsalz dargestellt; es ist ein weisser flockiger Niederschlag.

Das stickstoffphosphorsaure Eisenoxyd ist $Fe_2O_3\,.\,P_2NO_5 + 5\,HO$. Dieses Salz wird unmittelbar aus dem Product der Einwirkung von in Alkohol gelöstem Kali auf Chlorphosphorstickstoff erhalten, durch Kochen der wässerigen Lösung des rohen Products im neutralen oder im sauren Zustande mit Eisenoxydsalz. Der weisse flockige Niederschlag, vom Ansehen des phosphorsauren Eisenoxyds löst sich nicht in Wasser und nicht in verdünnten Säuren, in Ammo-

niak ist er löslich. Durch Säuren wird er wiederum unverändert abgeschieden. Bei 70° C. getrocknet hat das Salz die angegebene Zusammensetzung (?); bei 100°C. verliert es noch 1 Aeq. Wasser; bei 330° C. wird die Masse braun und zersetzt sich, es entweicht Ammoniak und Wasser, und es bildet sich ein weisses, krystallinisches Sublimat, welches in Wasser löslich ist, und dessen Lösung durch salpetersaures Silberoxyd gefällt wird; der Niederschlag ist anfangs weiss, wird aber schnell orangeroth, und dann schwarz, wahrscheinlich durch Abscheidung von metallischem Silber.

Das stickstoffphosphorsaure Eisenoxyd-Ammoniak soll $= Fe_2O_3 . P_2NO_5 + 3 NH_4O + 5 HO$ seyn; es bleibt beim Verdampfen der ammoniakalischen Lösung des Eisenoxydsalzes im Vacuum als eine tiefrothe Masse zurück, welche sich beim Erwärmen leicht zersetzt. Wird daher die Lösung des Eisenoxydsalzes in Ammoniak im Wasserbade verdampft, so bleibt eine zersetzte dunkelrothe unkrystallinische Masse, welche sich nur theilweise in Wasser löst mit Zurücklassung von rothen Blättchen.

Das stickstoffphosphorsaure Kali soll durch Zersetzen des Eisenoxydsalzes mit einer unzureichenden Menge von reinem Kali erhalten werden, indem man das Filtrat im Vacuum abdampft. Dabei bleibt eine amorphe, grünliche, gummiartige Masse zurück, welche an feuchter Luft zerfliesst, in Alkohol aber unlöslich ist. Es bleibt zweifelhaft, ob dieses Kalisalz nicht schon Zersetzungsproducte enthält.

Das stickstoffphosphorsaure Kupferoxyd soll $3 CuO . P_2NO_5 + 5 HO$ seyn. Es wird in blauen Flocken erhalten, wenn man das rohe Product der Einwirkung von Ammoniak auf Chlorphosphorstickstoff in wässeriger Lösung schwach ansäuert, und dann mit schwefelsaurem Kupferoxyd kochend fällt. Das Salz wird durch Kalilauge und auch beim Erhitzen für sich leicht zersetzt.

Stickstoffphosphorsaure Thonerde wird in ähnlicher Weise wie das Kupferoxydsalz erhalten, wenn man die schwach angesäuerte wässerige Lösung des Zersetzungsproductes von Chlorphosphorstickstoff durch Ammoniak mit Alaunlösung kocht. Es bildet einen weissen flockigen Niederschlag.

Stickstoffphosphorsaures Silberoxyd, $3 AgO . P_2NO_5 + 5 HO$, wird aus dem Eisenoxydsalz dargestellt, indem man dieses in der Kälte mit Kali zerlegt, die filtrirte Lösung mit Salpetersäure neutralisirt und dann mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt und kocht. Das Salz bildet sich auch, wenn man die wässerige neutralisirte Lösung, welche beim Zersetzen von Chlorphosphorstickstoff durch Ammoniak erhalten wird, mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt; hierbei entsteht ein Niederschlag, hauptsächlich von Chlorsilber, und aus dem Filtrat scheidet sich beim Kochen stickstoffphosphorsaures Silberoxyd als ein dichter Niederschlag ab. Bei höherer Temperatur wird das Salz zersetzt.

In ähnlicher Weise, wie die vorhergehenden Salze, lassen sich als flockige Niederschläge erhalten: die Salze von Bleioxyd, Kadmiumoxyd, Chromoxyd, Kalk, Kobaltoxydul, Magnesia, Manganoxydul, Nickeloxydul, Quecksilberoxyd, Strontian, Zinkoxyd und Zinnoxyd. *Fe.*

Phosphorsulfide s. Phosphorsulfurete.

Phosphorsulfochlorid s. Phosphorchloride.

Phosphorsulfurete, Phosphorsulfide, Schwefelphosphor. Schwefel und Phosphor verbinden sich nach denselben Aequivalentverhältnissen wie Phosphor und Sauerstoff; auch haben die Sulfide eine analoge Zusammensetzung, wie die Oxyde, nur kommt hierzu noch eine höhere Schweflungsstufe, deren Analogon in der Sauerstoffreihe fehlt, und endlich ist es bemerkenswerth, dass einzelne Verbindungen in zwei wesentlich verschiedenen Modificationen vorkommen.

Die Verbindungen von Schwefel und Phosphor sind:

das Phosphorsulfuret . . . $\bar{P}_2 S$,
das Phosphorsulfür . . . . $\bar{P} S$,
das Phosphorsulfid . . . . $\bar{P} S_3$,
das Phosphorpersulfid . . . . $\bar{P} S_5$,
das Phosphorpersulfuret . . . $\bar{P} S_{12}$ (oder vielleicht $\bar{P} S_6$).

Die beiden niedrigsten Schwefelverbindungen $\bar{P}_2 S$ und $\bar{P} S$ sind in zwei verschiedenen Modificationen bekannt, farblos und flüssig oder roth und fest, zwei Modificationen, die sich ganz ähnlich unterscheiden, wie der gewöhnliche farblose und der rothe amorphe Phosphor; auch sucht Berzelius die Ursache der isomeren Modification hier auch darin, dass in der einen Verbindung gewöhnlicher Phosphor, in der anderen Verbindung die allotropische rothe Modification enthalten sey. Ausserdem nimmt Berzelius noch eine besondere Verbindung zwischen dem Phosphorsulfuret und dem Sulfür an: $\bar{P}_2 S + \bar{P} S$, welche zunächst in der rothen Modification erhalten wird, vielleicht auch in der flüssigen Form existirt.

Die Verbindungen zwischen Schwefel und Phosphor sind schon früher untersucht; man wusste, dass Schwefel und Phosphor sich in sehr verschiedenen Verhältnissen zusammenschmelzen lassen, in Verhältnissen von 1 Thl. Schwefel auf 2 Thln. Phosphor, bis zu 10 und 18 Thln. Schwefel auf 1 Thl. Phosphor, und hielt diese Massen für bestimmte einfache Verbindungen; erst Dupré untersuchte einzelne derselben näher; vorzugsweise aber verdanken wir Berzelius das Wesentlichste unserer Kenntnisse über die Phosphorschwefelverbindungen.

Gewöhnlicher Phosphor und Schwefel lassen sich meist schon unter 100° C. zusammenschmelzen, es resultiren Verbindungen, welche sich durch ihren niedrigen Schmelzpunkt und ihre leichte Brennbarkeit auszeichnen.

Der Schmelzpunkt der meisten dieser Gemenge liegt bei mittlerer Temperatur:

1 Thl.	Phosphor	mit	$1/2$	Thl. Schwefel	schmilzt bei	+ 10° C.
1 „	„	„	1	„ „	„ „	+ 5° „
1 „	„	„	9	„ „	„ „	+ 25° „

doch werden diese Schmelzpunkte sehr verschieden angegeben; nach Dupré bleibt 1 Thl. Phosphor mit 1 Thl. oder mit $1^1/_2$ Thl. Schwefel auch bei —4° flüssig; 2 Thle. Phosphor mit 1 Thle. Schwefel erstarren nach Pelletier bei + 10°, nach Faraday bei + 4°, nach Dupré und Berzelius bei — 19°.

Die Gemische von Phosphor und Schwefel entzünden sich leichter noch als Phosphor; sie lösen in der Wärme Phosphor auf, der,

so weit er nicht in die Verbindung eingeht, beim Erkalten sich in Krystallen ausscheidet (Mitscherlich).

Da man Phosphor und Schwefel in sehr verschiedenen Gewichtsverhältnissen zusammenschmelzen kann, so glaubte man früher in den geschmolzenen Massen einfache bestimmte Verbindungsverhältnisse zu haben.

Dupré und nach ihm Berzelius zeigten zuerst, dass 1 Thl. Schwefel mit 2 oder 4 Thln. Phosphor schon unter 100° C. zusammenschmelzen, sowohl unter Wasser wie trocken bei Abschluss von Sauerstoff, und dass hiebei sich Phosphorsulfuret oder Phosphorsulfür bilde; dass, wenn man die Menge des Schwefels steigere, bei diesem Schmelzen unter oder bei 100° C. sich neben den genannten flüssigen Verbindungen noch ein festes krystallisirbares Sulfuret, ein Phosphorpersulfuret PS_6 (Dupré) oder PS_{12} (Berzelius) bilde; welches letztere früher wohl schon beobachtet, aber für Schwefel gehalten war.

Berzelius zeigte dann ferner, dass die Phosphorsulfide, welche der phosphorigen Säure und der Phosphorsäure entsprechen, sich auch direct durch Zusammenschmelzen von Phosphor und Schwefel erhalten lassen, aber nur bei einer 100°C. merkbar übersteigenden Temperatur; dass die Verbrennung des Phosphors im Schwefel dann aber mit so heftiger Explosion erfolge, dass diese Art der Darstellung im höchsten Grade gefährlich ist.

Kekulé zeigte, dass diese Verbindungen sich leicht und ohne Gefahr durch Zusammenschmelzen von Schwefel mit amorphen Phosphor in einer Atmosphäre von Kohlensäure darstellen lassen.

Berzelius stellte die rothen Modificationen der niedrigeren Sulfurete P_2S und PS dar durch Einwirkung einer höheren Temperatur und eines Alkalis auf das flüssige Phosphorsulfür; diese rothe Modification lässt sich dann auch ohne Gefahr durch Erhitzen mit Schwefel in Phosphorsulfid und Phosphorpersulfid verwandeln. Auch in ihren Verbindungen mit Basen lässt sich das Phosphorsulfür durch Erhitzen mit Schwefel in das Phosphorsulfid oder in das Phosphorpersulfid überführen.

Phosphorsulfuret.

Diese dem Phosphoroxyd P_2O entsprechende Verbindung hat die Formel P_2S; es existiren aber zwei isomere Phosphorsulfurete, von welchen das eine, nach Berzelius, gewöhnlichen Phosphor, das andere die rothe Modification desselben enthält, und welche in ihren Eigenschaften auch die Unterschiede zeigen, wie gewöhnlicher und rother oder amorpher Phosphor.

Farbloses flüssiges Phosphorsulfuret. Diese Verbindung wird leicht erhalten, wenn man 62 Thle. reinen trockenen Phosphor mit 16 Thln. Schwefel bei 60° C. zusammenschmilzt. Dies kann unter Wasser geschehen, man kann aber auch beide Elemente trocken in ein Glasrohr bringen, dieses fest verschliessen, und erst nach etwa $1/2$ Stunde, nachdem der eingeschlossene Sauerstoff durch den Phosphor absorbirt ist, auf 60° C. erwärmen. Die Vereinigung erfolgt hierbei ganz ruhig und ohne Explosion. Dieselbe Verbindung bildet sich, wenn man Phosphor mit einer Lösung von Kaliumpersulfuret in Weingeist mehrere Tage digerirt (Böttger).

Das reine Phosphorsulfuret ist bei gewöhnlicher Temperatur eine farblose, wasserhelle, das Licht stark brechende Flüssigkeit, welche einige Grade unter 0° C. zu einem Gewebe von weissen, halb durchsichtigen, mikroskopischen Krystallen erstarrt, die bei 0° C. schon wieder schmelzen. Die Verbindung destillirt in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas unverändert über; der Dampf ist vollkommen farblos, das Destillat befeuchtet nicht das Glas, sondern fliesst davon in abgerundeten Massen ab, wie Oel solche in Wasser bildet.

Alkohol und Aether lösen das Phosphorsulfuret nicht auf, werden aber dadurch allmälig verändert; in fetten und flüchtigen Oelen löst es sich in geringer Menge, und die Lösungen erhalten dadurch die Eigenschaft, im Dunkeln zu leuchten. Das Sulfuret löst bei + 50° C. noch etwas Phosphor auf, dieser scheidet sich aber bei + 10° C. in Krystallen wieder ab, wie Mitscherlich schon früher bemerkte.

Dieser Schwefelphosphor raucht an der Luft, indem sich einerseits phosphorige Säure bildet, und andererseits der Schwefelgehalt des unzersetzten Schwefelphosphors steigt. Im feinvertheilten Zustande der Luft ausgesetzt, entzündet er sich gewöhnlich von selbst, besonders wenn ein poröser Körper damit getränkt ist. Unter lufthaltigem Wasser oxydirt er sich langsam, in ausgekochtem Wasser hält er sich dagegen bei gewöhnlicher Temperatur unverändert, beim Kochen damit zersetzt er sich unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff, aber ausserordentlich langsam.

Kaustisches Alkali wirkt in der Kälte nur wenig ein, es zeigt sich jedoch ein schwacher Geruch nach Phosphorwasserstoffgas; beim Kochen findet dagegen eine vollständige Zersetzung statt; wenn hierbei das Alkali nicht in Ueberschuss genommen war, so bildet sich, da Phosphor sich sowohl auf Kosten des Wassers wie des Kalis oxydirt, phosphorsaures Alkali neben Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium und Mehrfach-Schwefelkalium; beim Erhitzen mit überschüssigem Alkali wird der Schwefel entzogen, und dann bildet sich, wie bei Anwendung von freiem Phosphor, unterphosphorigsaures Salz und leicht entzündliches Phosphorwasserstoffgas.

Wird Einfach-Schwefelkalium in Lösung mit dem Phosphorsulfuret digerirt, so entzieht es ihm nur den Schwefel, wodurch Mehrfach-Schwefelkalium entsteht, und der Phosphor bleibt zurück.

Rothes festes Phosphorsulfuret. Diese der vorhergehenden gleich zusammengesetzte Verbindung, $\text{Ꝑ}_2 S$, welche aber schon durch ihre äussere Eigenschaft von derselben wesentlich verschieden ist, ward von Berzelius entdeckt; er nimmt an, dass dieselbe die rothe Modification des Phosphors enthalte. Die Verbindung ist bis jetzt nicht direct aus den Elementen dargestellt, sondern nur durch Zerlegung des Phosphorsulfürs Ꝑ S erhalten.

Man bringt in ein 6 bis 8 Zoll langes Glasrohr eine 2 Zoll hohe Schicht von wasserfreiem gepulvertem kohlensaurem Natron, tropft so viel Phosphorsulfür hinzu, dass die Masse schwach angefeuchtet erscheint, und verschliesst die Röhre mit einem Kork, in welchem ein enges Glasrohr zum Ableiten der sich entwickelnden Gase angebracht ist. Man setzt nun dieses Rohr aufrecht in ein Sandbad ein, so dass der Sand noch über die Salzmasse hinaufreicht, und erhitzt so stark, dass ein Probirrohr mit Wasser in diesem Sandbad fortwährend im Sieden bleibt. Die Masse färbt sich bald gelb, dann wird sie zuerst am Boden roth, und diese

Färbung geht nach und nach immer weiter durch die Masse, welche zuletzt bis fast auf die Oberfläche zinnoberroth erscheint, während sich oberhalb der Salzmasse ein leicht entzündliches Sublimat von phosphoriger Säure, auf Kosten des Sauerstoffs der Luft gebildet, ablagert. Wenn nach mehrstündigem Erhitzen die Farbenveränderung sich nicht weiter verbreitet, so wird die Röhre unterhalb der oberen Gränze der rothen Substanz abgeschnitten und jedes der Stücke der Glasröhre für sich in ein Glas mit ausgekochtem Wasser geworfen.

Das Wasser löst mit der rothen Masse phosphorsaures Natron und Phosphorsulfid-Natrium; und das Filtrat erscheint trübgelb; der auf dem Filter bleibende Rückstand ist zinnoberroth. Er wird gut abgewaschen und dann auf Papier an der Luft getrocknet. Enthält die Masse noch Spuren von unzersetztem flüssigen Phosphorsulfür, so entzündet sie sich von selbst an der Luft.

Es ist nöthig, dass bei der Darstellung von diesem rothen Phosphorsulfuret das richtige Verhältniss zwischen dem Alkali und Sulfid getroffen wird, so wie dass nicht eine zu hohe Temperatur einwirkt. Bei Ueberschuss an Phosphosulfür erhält man ein Gemenge verschiedener höherer Sulfurete; ist ein Ueberschuss von kohlensaurem Natron genommen, so wird reiner Phosphor abgeschieden; durch zu starke Hitze wird dem Sulfuret aller Schwefel entzogen, die Masse schwärzt sich durch Reduction der Kohlensäure, und enthält phosphorsaures und metaphosphorsaures Natron.

Das rothe Phosphorsulfuret ist ein geschmack- und geruchloses, schön zinnoberrothes Pulver, von ähnlicher Farbe wie das auf trockenem Wege dargestellte Phosphoroxyd; unter dem Mikroskop zeigt es unregelmässig eckige krystallinische Theilchen, welche aber vollkommen undurchsichtig sind. Es lässt sich unter Wasser ohne Veränderung aufbewahren; in einer Atmosphäre von Wasserstoff erhitzt, färbt es sich dunkler, zuletzt fast schwarzbraun, nimmt aber beim Erkalten seine vorige Farbe wieder an; bei diesem Erhitzen verflüchtigt sich immer ein Theil des Sulfurets ohne vorher zu schmelzen, und verdichtet sich in der Vorlage zu flüssigem farblosen Phosphorsulfuret, so dass also die rothe Modification durch blosses Erhitzen in das farbige Phosphorsulfuret übergeführt wird. Salpetersäure von 1,22 specif. Gewicht wirkt erst nach längerem Stehen, dann aber plötzlich mit der äussersten Heftigkeit darauf ein; stärker verdünnte Salpetersäure greift es nur in der Wärme an.

Phosphorsulfür.

S u l f h y p o p h o s p h o r i g e S ä u r e. S u l f u n t e r p h o s p h o r i g e S ä u r e. U n t e r p h o s p h o r i g e s S u l f i d. Diese der unterphosphorigen Säure PO analoge Sulfosäure hat die Zusammensetzung PS; auch von diesem Sulfid giebt es zwei isomere Modificationen, wie B e r z e l i u s gezeigt hat, eine farblose flüssige Verbindung, welche gewöhnlichen Phosphor enthält, und eine rothe feste Verbindung, in der rother Phosphor enthalten ist.

F a r b l o s e s f l ü s s i g e s P h o s p h o r s u l f ü r. Zur Darstellung desselben erhitzt man 2 Thle. Phosphor und 1 Thl. Schwefel, entweder im trockenen Zustande oder unter Wasser in einer Glasröhre, nachdem der zugleich eingeschlossenen Luft auf die beim Phosphorsulfuret angegebe-

nen Weise der Sauerstoff entzogen ist. Das Product ist eine hellgelbe, klare, dickliche Flüssigkeit, welche das Licht stark bricht; es zeigt einen sehr widrigen Geruch nach Chlorschwefel und phosphoriger Säure, welche letztere sich an der Luft sogleich bildet und rauchförmig aufsteigt. Es erstarrt bei einer niedrigeren Temperatur als das Phosphorsulfuret (bei — 19° C. nach Dupré) zu einem Gewebe von kleinen farblosen Krystallen. Dieses Sulfür hängt trockenen Gegenständen, die damit in Berührung kommen, hartnäckig an, so z. B. den Fingern, und der Geruch ist dann kaum zu entfernen. Es ist unlöslich in Alkohol und Aether, verändert diese aber nach einiger Zeit; in fetten und flüchtigen Oelen löst es sich sehr wenig, macht diese jedoch im Dunkeln leuchtend. In einer sauerstofffreien Atmosphäre lässt das Sulfür sich unverändert destilliren; der Dampf ist farblos, das Destillat scheint klar und blassgelb. Es entzündet sich leicht an der Luft, besonders wenn es von porösen Körpern, wie Papier etc., eingesogen ist; auf ein Uhrglas gebracht, oxydirt es sich sehr rasch, jedoch ohne sich zu entzünden; bei wenig erhöhter Temperatur brennt es aber leicht, und mit stark leuchtender Phosphorflamme.

In einem mit Stöpsel lose verschlossenen Glase der Einwirkung der Atmosphäre ausgesetzt, oxydirt sich das Phosphosulfür allmälig, am Halse der Flasche bildet sich phosphorige Säure, und auf der Flüssigkeit scheidet sich eine braune, von Zeit zu Zeit zu Boden sinkende Schicht aus, welche Phosphorsäure, Schwefelsäure und Phosphoroxyd enthält; zugleich entstehen einzelne Krystalle von Phosphorpersulfuret. Die braune Masse wird durch Einwirkung von Wasser zerlegt, dieses löst Schwefel- und Phosphorsäure daraus auf und lässt gelbes Phosphoroxyd zurück.

Setzt man das Sulfür auf einem Uhrglase der Einwirkung der freien Atmosphäre aus, so raucht es, zieht Feuchtigkeit an und wird sauer; es verwandelt sich hierbei nach und nach in ein Gemenge von Phosphorsäure und fein vertheiltem Schwefel mit kleinen gelben Krystallen eines anderen Körpers.

In einer mit Feuchtigkeit gesättigten Luft raucht das Sulfid sehr stark, unter Bildung von Phosphorsäure und Schwefelsäure.

Unter luftfreiem Wasser lässt es sich ohne Veränderung aufbewahren; im lufthaltigen Wasser zeigt es nach einiger Zeit den Geruch nach Schwefelwasserstoff, und setzt bald auch fein vertheilten Schwefel ab.

Kalihydrat und Einfach-Schwefelkalium zersetzen das Phosphorsulfür in gleicher Art wie das Phosphorsulfuret, nur bleibt hierbei, nach dem der Schwefel ausgezogen ist, weniger Phosphor zurück. Die Lösungen der alkalischen Sulfhydrate, sowie die des Calciumpersulfurets, wirken nicht darauf ein. Die Lösungen der Metalloxydsalze, theils in Wasser, theils in Ammoniak, werden dadurch sehr langsam gefällt; die Verbindung zwischen der Sulfosäure und der Sulfobase erfolgt hier sehr unvollständig; die Niederschläge enthalten zwar ein Schwefelmetall, verbunden mit Phosphorsulfür, aber in unbestimmten wechselnden Verhältnissen, da die gebildete Verbindung durch weitere Einwirkung des Metalloxydsalzes bald zersetzt wird, indem sich der Phosphor auf Kosten desselben zum Theil oxydirt. Manche Metallsalze, besonders die der leichter reducirbaren Metalle, geben einen Niederschlag von fast reinem Schwefelmetall. In einer Lösung von Kupferchlorür in

Ammoniak bringt das Phosphorsulfür einen rothbraunen, in Kupferchlorid-Ammoniak einen schwarzbraunen Niederschlag hervor, der aber aus Lösungen von verschiedener Concentration dargestellt auch eine verschiedene Zusammensetzung hat. In salpetersaurem Silberoxyd-Ammoniak entsteht eine schwarzgraue Fällung, grösstentheils Schwefelsilber In schwefelsaurem Zinkoxyd-Ammoniak bildet sich beim Digeriren in der Wärme eine halbkrystallinische weissgelbe Verbindung von Schwefelzink mit Schwefelammonium; enthält das Phosphorsulfür einen Ueberschuss von Schwefel, so ist der Niederschlag schön gelb, und enthält dann ein Polysulfuret von Ammonium.

Während die Vereinigung des Sulfürs mit Sulfobasen auf nassem Wege nur schwierig und unvollständig erfolgt, können diese Verbindungen leicht auf trockenem Wege erhalten werden.

Durch Zersetzung einzelner dieser Sulfosalze wird das Sulfür wieder abgeschieden, aber nicht als farbloser flüssiger, sondern in der neuen Modification als ein rother fester Körper; man kann daher annehmen, dass die auf trockenem Wege dargestellten Salze die rothe Säure enthalten.

Rothes festes Phosphorsulfür. Diese von Berzelius entdeckte und untersuchte Modification wird erhalten, wenn ein auf trockenem Wege dargestelltes Phosphorsulfür-Metall mit Säure zersetzt wird. Am besten wendet man dazu das Phosphorsulfür-Mangan an; beim Uebergiessen mit überschüssiger Salzsäure löst sich das Schwefelmangan unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff auf, während rothes Phosphorsulfür zurückbleibt; dasselbe wird ausgewaschen und an der Luft oder über Schwefelsäure getrocknet.

Das rothe unterphosphorige Sulfid ist trocken ein geruch- und geschmackloses, pomeranzengelbes Pulver, welches mit ockergelber Farbe stark abfärbt, unlöslich in Wasser und Alkohol; es hält sich an der Luft wie in Wasser unverändert, und lässt sich selbst noch etwas über 80° C. erhitzen, ehe es sich entzündet. Beim Erhitzen bei Abschluss der Luft wird seine Farbe dunkler, zuletzt fast schwarz; beim Erkalten erhält es aber die frühere Farbe wieder; stärker erhitzt, destillirt es ohne zu schmelzen über, das Destillat ist die gewöhnliche Modification des Phosphorsulfürs.

Durch kalte wie durch kochende Salzsäure wird es nicht verändert; kalte Kalilauge wirkt nur wenn sie concentrirt ist, aber auch dann nur langsam, auf das rothe Phosphorsulfür ein, indem sich ein wenig nicht entzündliches Phosphorwasserstoffgas entwickelt, und ein Phosphorsulfür-Metall löst. In der Wärme bildet Kalilauge dieselben Producte wie bei dem flüssigen Sulfür. — Aetzammoniak löst nur wenig des Sulfürs mit gelber Farbe.

Phosphorsulfür-Metalle.

Sulfhypophosphorigsaure Salze. Metallhypophosphite. Es ist oben angeführt, dass diese den unterphosphorigsauren Salzen correspondirende Verbindungen auf nassem Wege nicht rein erhalten werden, dagegen auf trockenem Wege leicht darzustellen sind; sie enthalten, nach Berzelius, auf 1 At. Säure $\text{P̶}S$ 1 At. Base RS.

Phosphorsulfür-Eisen. Eisensulfhypophosphit: $FeS . \text{P̶}S$. Wird künstlich dargestelltes fein zerriebenes Schwefeleisen (FeS_2 + $6FeS$) in eine Kugelröhre mit 2 oder 3 Kugeln, welche $\frac{1}{2}$ Zoll von

einander entfernt sind, gebracht, darin mit flüssigem Phosphorsulfürs befeuchtet, der Apparat dann mit trockenem Wasserstoffgas gefüllt und nun gelinde erwärmt, so findet plötzlich unter starker Erhitzung die Vereinigung beider statt, und das gelbe Schwefeleisen ist in ein kohlschwarzes Pulver, das Phosphorsulfür-Eisen $FeS . PS$ verwandelt; es enthält meist geringe Mengen von Phosphorsulfid-Eisen $FeS . PS_3$ beigemengt.

Phosphorsulfür-Kupfer. Kupfersulfhypophosphit: $CuS . PS$. Wird auf nassem Wege dargestelltes Schwefelkupfer, welches nach dem Trocknen noch in einem Strom von Schwefelwasserstoff behandelt ist, um es frei von Oxyd zu erhalten, in einer Kugelröhre mit 2 Kugeln mit flüssigem Phosphorsulfür befeuchtet und dann schwach erwärmt, so findet unter heftiger Erhitzung die Verbindung statt, wobei schon das meiste überschüssige Phosphorsulfid abdestillirt; der Rest wird durch gelindes Erhitzen verjagt.

Das zurückbleibende Phosphorsulfür-Kupfer ist eine schwarzbraune Masse, welche beim Zerreiben ein etwas helleres Pulver giebt; sie enthält meistens noch etwas Schwefelkupfer eingemengt. An der Luft verbrennt das Salz mit Phosphorflamme. In concentrirter Salzsäure wird es beim Kochen ein wenig gelöst; verdünnte Säure greift es nicht an; Königswasser oxydirt und löst es.

Bei der trockenen Destillation geht etwas flüssiges Phosphorsulfür und später bei anfangender Rothglühhitze ein schwefelreicheres Phosphorsulfid fort, und die dem unterphosphorigsauren Kupferoxydul entsprechende Schwefelverbindung, von der Zusammensetzung $Cu_2S . PS$ bleibt als eine leberbraune Masse zurück. Dieses Sulfosalz hat sich nicht direct darstellen lassen. Auf nassem Wege erhält man dasselbe durch Einwirkung von flüssigem Phosphorsulfür auf eine Lösung von Kupferchlorür und Ammoniak. Es wird durch schwaches Glühen bei Abschluss der Luft nicht verändert; an der Luft erhitzt, verbrennt es ohne Flamme unter Entwickelung schwefliger Säure.

Phosphorsulfür-Mangan. Mangansulfhypophosphit: $MnS . PS$. Auf nassem Wege dargestelltes und getrocknetes, dann in einem Strom von trockenem Schwefelwasserstoffgas erhitztes Schwefelmangan verbindet sich unter starker Erwärmung, aber ohne sichtbare Feuererscheinung mit dem Phosphorsulfür. Die Verbindung ist grün, aber heller als das Schwefelmangan selbst, sie wird durch trockene Destillation zersetzt, wobei Phosphorsulfür vollständig übergeht, und reines Schwefelmangan zurück bleibt. An offener Luft erhitzt, brennt das Salz mit starker Phosphorflamme. Durch kochende Salzsäure wird es zersetzt, das Schwefelmangan löst sich auf, und das Phosphorsulfür bleibt in der rothen Modification zurück.

Phosphorsulfür-Quecksilber. Quecksilbersulfhypophosphit. Fein geriebener Zinnober verbindet sich beim Erwärmen unter nur schwacher Erwärmung mit dem Phosphorsulfür; der Ueberschuss des letzteren lässt sich in einem Strom von Wasserstoffgas abdestilliren. Die Masse ist schmutzig roth, und giebt zerrieben ein brandgelbes Pulver. Beim stärkeren Erhitzen wird sie leicht zersetzt, unter Bildung von metallischem Quecksilber, und eines fast weissen Rückstandes, von dem später bei den Quecksilbersalzen des Phosphorsulfids und Phosphorpersulfids die Rede seyn wird.

Phosphorsulfür-Silber. Silbersulfhypophosphit: AgS.

PS. Diese Verbindung bildet sich, wenn schwammiges Silber, wie es durch Reduction von Chlorsilber mit Zink in der Kälte erhalten wird, nachdem es mit kalter Salzsäure ausgezogen und mit kaltem Wasser ausgewaschen ist, mit Phosphorsulfür bei gelinder Wärme behandelt wird; die Vereinigung erfolgt mit ziemlicher Heftigkeit, und es bildet sich zugleich neben dem Sulfosalz ein an Phosphor reicherer Schwefelphosphor, der in einem Strom von Wasserstoffgas abdestillirt wird.

Das Phosphorsulfür-Silber lässt sich gemengt mit viel Schwefelsilber erhalten, wenn man dieses letztere, frisch gefällt, mit flüssigem Phosphorsulfür erwärmt und dann das Gemenge mit erwärmter Salpetersäure behandelt, welche nur das unverbundene Schwefelsilber löst; der nicht sehr reichliche Rückstand ist auch nicht ganz rein.

Die Silberverbindung ist schwarz, beim Zerreiben giebt sie ein dunkelbraunes Pulver mit einem Stich ins Violette. Bei der trockenen Destillation wird sie halbflüssig, und bläht sich stark auf, wobei die Säure fortgeht und Schwefelsilber zurückbleibt. Heisse Salpetersäure greift die Verbindung kaum an.

Phosphorsulfür-Phosphorsulfuret (unterphosphoriges Sulfid). Diese Verbindung der zwei Sulfide $P_2S + PS$ ist von Berzelius zuerst dargestellt und untersucht worden; sie wird erhalten, indem reines künstlich dargestelltes Schwefelzink mit Phosphorsulfür befeuchtet und dann in einem Strom von Wasserstoff vorsichtig erhitzt wird, bis die Masse allmälig durch und durch roth wie Mennige geworden ist; sie wird dann mit Salzsäure ausgekocht, wobei Schwefelzink sich löst und die Verbindung der beiden Sulfide als ein rother Körper zurückbleibt. Diese Verbindung löst sich in erhitztem Phosphorsulfür in geringer Menge auf, und färbt dasselbe roth. An der Luft oder über Schwefelsäure getrocknet zeigt es die Farbe der Mennige. Es entzündet sich bei etwa 50° C., und brennt mit Phosphorflamme; bei der trockenen Destillation wird es zuerst schwarz, dann destillirt es ohne zu schmelzen; das Destillat enthält die beiden flüssigen Sulfide, vielleicht auch verbunden mit einander. Durch kalte concentrirte Kalilauge wird die Verbindung zersetzt, unter Entwickelung von schwer entzündlichem Phosphorwasserstoffgas.

Die Verbindung des Sulfurets mit Schwefelzink hat die Zusammensetzung $ZnS . P_2S + ZnS . PS$; es ist eine rothe Masse, welche beim Erhitzen sich leicht entzündet; beim Glühen an der Luft verbrennt sie zu phosphorsaurem Zinkoxyd; Salzsäure zersetzt sie unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff aus dem Schwefelzink, und unter Zurücklassung des Phosphorsulfür-sulfurets.

Phosphorsulfid.

Sulfophosphorige Säure. Phosphoriges Sulfid. Phosphorsupersulfid. Diese der phosphorigen Säure entsprechende Verbindung ist zuerst von Serullas durch Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas auf Phosphorchlorid (PCl_3) erhalten, wobei das Chlor des Chlorids einfach gegen Schwefel ausgetauscht wird. Berzelius hat sie aus dem freiem oder gebundenem Phosphorsulfür in der rothen Modification durch Vereinigung mit Schwefel bei hoher Temperatur

dargestellt und näher untersucht. Kekulé hat sie durch Zusammenschmelzen von amorphem Phosphor mit Schwefel gewonnen [1]).

Zur Darstellung von Phosphorsulfid wird 1 Aeq. rothes Phosphorsulfür mit 2 Aeq. Schwefel gemengt in einer kleinen Retorte mit lose verstopftem Halse vorsichtig erwärmt; im Moment der Verbindung findet eine heftige Wärmeentwickelung statt; ist diese erfolgt, so wird die Retorte fester verschlossen und stärker erhitzt; die Masse wird flüssig und sublimirt nach und nach vollständig in den Hals der Retorte in Gestalt einer nicht krystallinischen, blass citrongelben Substanz, welche ähnlich wie der amorphe Schwefel auch nach dem Erkalten noch längere Zeit weich bleibt.

Wird 1 Aeq. von Phosphorsulfür-Mangan, mit 2 Aeq. Schwefel gemengt, in einer kleinen Retorte oder in einer Kugelröhre im Wasserstoffgas erhitzt, so bleibt Schwefelmangan zurück, und es sublimirt wieder das Phosphorsulfid.

Wird amorpher Phosphor mit der nöthigen Menge Schwefel in einer Atmosphäre von Kohlensäure vorsichtig zusammengeschmolzen, so erfolgt die Bildung des Phosphorsulfids ohne Explosion, aber unter starker Erhitzung, so dass ein Theil des letzteren mit Heftigkeit sublimirt (Kekulé).

Das Phosphorsulfid ist geruch- und geschmacklos; es ist anfangs durchsichtig und weich, wird aber später undurchsichtig und fest, und dann mehr gelblich weiss; es raucht nicht an der Luft, schmilzt leicht und sublimirt leichter als Schwefel. Das aus amorphem Phosphor dargestellte Sulfid ist eine graugelbe krystallinische Masse mit einzelnen Krystallen in den Höhlungen. Es löst sich in Schwefelkohlenstoff, und kann daraus krystallisirt erhalten werden (Kekulé).

An der Luft geschmolzen, entzündet es sich schnell und brennt mit Phosphorflamme. An feuchter Luft wird es weich und feucht, bald darauf sauer und zeigt dann einen hepatischen und bitteren Geschmack. Es löst sich in reinen Alkalien, auch in Ammoniak und in kohlensaurem Kali leicht und mit gelber Farbe auf; durch Säuren wird es aus diesen Lösungen als ein sehr blassgelbes flockiges Pulver gefällt, welches sich in Folge der feinen Vertheilung sehr langsam zu Boden setzt; nach dem Waschen und Trocknen erscheint es dann citrongelb; dies gefällte Phosphorsulfid soll sich nach dem Trocknen an der Luft weniger leicht zersetzen, als das sublimirte.

Phosphorsulfid - Metalle. Sulfophosphite. Sulfophosphorigsaure Salze. Diese Salze werden erhalten, indem die entsprechenden Phosphorsulfür-Metalle mit der nöthigen Menge Schwefel zusammengerieben und erhitzt werden. Wenn hierbei ein neutrales Phosphorsulfür-Metall mit 2 Aeq. Schwefel zusammengebracht wird, so bildet sich neben neutralem Phosphorsulfid-Metall auch freies Phosphorsulfid, weil nämlich 1 Aeq. Phosphorsulfür 1 Aeq. Sulfobase sättigt, 1 Aeq. des Phosphorsulfids aber 2 Aeq. Sulfobase aufnimmt.

$$2\underbrace{(RS.\text{P}S)}_{\text{Phosphorsulfür-Metall}} + 4S = \underbrace{2RS.\text{P}S_3}_{\text{Phosphorsulfid-Metall}} + \underbrace{\text{P}S_3}_{\text{Phosphorsulfid.}}$$

[1]) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. XC, S. 310.

Die Phosphorsulfid-Metalle bilden sich auch beim Erhitzen von Phosphorsulfür mit einer höheren Schweflungsstufe der Metalle, wie ja auch niedrigere Oxydationsstufen der Metalloide durch Metallhyperoxyde höher oxydirt werden zu sauerstoffreicheren Säuren, die sich dann mit den Basen vereinigen.

Manche der Phosphorsulfid-Metalle geben beim Erhitzen die Säure ab, während reines Schwefelmetall zurückbleibt.

Phosphorsulfid-Eisen. Eisensulfophosphit: $2 FeS . PS_3$. Feingepulverter Schwefelkies (FeS_2) wird in einem Kugelapparat mit flüssigem Phosphorsulfür befeuchtet und schwach erwärmt, worauf die Vereinigung unter heftiger Erhitzung stattfindet. Nachdem alles überschüssige Phosphorsulfür abdestillirt ist, bleibt das Sulfophosphit des Eisens als eine dunkelgelbe, schwach metallisch glänzende Masse zurück. Dasselbe löst sich nicht in kochender Salzsäure; an feuchter Luft zersetzt es sich unter Verbreitung des Geruchs von Schwefelwasserstoffgas; bei der trockenen Destillation verliert es Schwefel und es bleibt ein schwarzbraunes, basisches Phosphorsulfür-Metall, $2 FeS + PS$, zurück.

Phosphorsulfid-Kupfer. Kupfersulfophosphit: $2 CuS + PS_3$. Zur Darstellung dieses Salzes wird eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd in Ammoniak mit einer Lösung von Natronschwefelleber gefällt; der braune Niederschlag (CuS_2) wird nach dem Auswaschen und Trocknen im Vacuum mit flüssigen Phosphorsulfür behandelt; die Verbindung erfolgt unter Wärmeentwickelung, und der Ueberschuss an Sulfür wird in einer Wasserstoffgas-Atmosphäre abdestillirt.

Das zurückbleibende Kupfersalz ist pulverförmig dunkelgelb, an der Luft erhitzt, verbrennt das Salz mit schwacher Phosphorflamme. Bei der trockenen Destillation geht Schwefel fort und es bleibt ein dunkelbraunes basisches Phosphorsulfür-Halbschwefelkupfer: $2 Cu_2S . PS$, zurück.

Phosphorsulfid-Quecksilber. Quecksilbersulfophosphit. Dieses Salz wird erhalten, indem man das Pophosphorsulfür-Quecksilber in einem Sandbade in einer Retorte mit verkorktem Hals bis etwa zur Siedhitze von Schwefel erhitzt; es sublimirt dabei eine schwarze Masse, welche viel Quecksilberkügelchen enthält, und im Rückstand bleibt das Phosphorsulfidsalz, welches gelblichweiss ist. Beim stärkeren Erhitzen zerfällt es in basisches Phosphorsulfür-Metall ($2 HgS . PS$) und Phosphorpersulfid-Metall ($2 HgS . PS_5$); seine Zusammensetzung muss daher $2 HgS . PS_3$ seyn.

Phosphorsulfid-Silber. Silbersulfophosphit: $2 AgS . PS_3$. Diese Verbindung lässt sich direct darstellen, durch Erhitzen von feinvertheiltem Silber mit Phosphor und Schwefel in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas; die Verbindung erfolgt hier mit so grosser Heftigkeit, dass diese Bereitungsmethode als gefährlich bezeichnet werden muss.

Das Silbersulfosalz bildet nach dem Erhitzen einen grauen Klumpen, der nach dem Reiben ein hellgelbes abfärbendes Pulver giebt; Salpetersäure zersetzt das Salz leicht, und löst es ohne Abscheidung von Schwefel.

Phosphorpersulfid.

Sulfophosphorsäure. Phosphorsupersulfid. Phosphorsulfid. Diese Verbindung ist zuerst von Berzelius dargestellt und untersucht; ihre Zusammensetzung ist der Phosphorsäure entsprechend PS_5.

Das Phosphorpersulfid lässt sich direct erhalten, wenn Phosphor und Schwefel in einer sauerstofffreien Atmosphäre über 100° C. erhitzt werden; die Vereinigung erfolgt bei Anwendung von gewöhnlichem Phosphor unter sehr heftiger und sehr gefahrvoller Explosion; ist amorpher Phosphor genommen, so findet keine Explosion statt, sondern nur eine starke Wärmeentwicklung. Früher glaubte man, dass nur bei Gegenwart von Wasser und in Folge der Zerlegung desselben die Explosion so heftig sey; sie ist aber ebenso heftig bei Abwesenheit jeder Spur von Wasser.

Man erhält diese Verbindung auch, wenn 1 Aeq. rothes Phosphorsulfür mit 4 Aeq. Schwefel in Wasserstoff erhitzt wird; die Vereinigung erfolgt hier wohl unter Wärmeentwickelung, aber ohne Feuererscheinung und ohne Explosion.

Man kann das Persulfid analog dem Phosphorsulfid darstellen, wenn man 1 Aeq. Phosphorsulfür-Mangan mit 4 Aeq. Schwefel in einem Strom von Wasserstoff bis zum Sublimiren erhitzt, wobei die Sulfosäure sublimirt und reines Schwefelmangan zurückbleibt.

Das Phosphorpersulfid ist blassgelb krystallinisch und undurchsichtig, in einzelnen feinen Krystallen erscheint es farblos durchsichtig. Es ist schwieriger schmelzbar als Schwefel; im geschmolzenen Zustande sieht die Masse dunkel aus wie Schwefel, der über 250° C. erhitzt ist, beim langsamem Erkalten wird sie krystallinisch. Das Persulfid destillirt bei einer höheren Temperatur, als reiner Schwefel, und giebt ein gelbes Gas.

An feuchter Luft zersetzt es sich schnell und verwandelt sich in ein Gemenge von weissem Schwefel mit Phosphorsäure. An offener Luft erhitzt, brennt es mit weisser Flamme unter Bildung eines dicken Rauchs.

Es löst sich in ätzenden fixen Alkalien und in Ammoniak leicht auf, besonders wenn es nicht krystallisirt ist; die Lösung ist blassgelb, Säuren entwickeln daraus Schwefelwasserstoff unter Abscheidung von Schwefel. Kohlensaure Alkalien lösen das Phosphorpersulfid schon in der Kälte unter Abscheidung von etwas Schwefel, aber ohne alle Gasentwickelung; bis zu 60° C. erwärmt entwickelt sich aus der Lösung nur Kohlensäure; beim Sieden der Flüssigkeit entweicht dann auch Schwefelwasserstoff.

Phosphorpersulfid - Metalle. Sulfophosphate. Sulfophosphorsaure Salze. Diese Salze lassen sich nicht wohl auf nassem Wege darstellen, indem Wasser sogleich zersetzend auf sie einwirkt. Die Verbindungen der Alkalimetalle mit Phosphorpersulfid sind daher noch nicht näher bekannt. Löst man Phosphorpersulfid in wässerigen kaustischen Alkalien, so sollte sich durch Zersetzung Einfach-Schwefelkalium und phosphorsaures Salz bilden; die Lösung ist aber gelb, weil sie ein Polysulfuret des Alkalimetalls enthält; es wird daher hierbei wahrscheinlich auch nicht Phosphorsäure, sondern eine nie-

drigere Oxydationsstufe des Phosphors gebildet, worüber keine genaueren Untersuchungen vorliegen.

Auf trockenem Wege ist Phosphorpersulfid-Kalium gemengt mit Phosphorsulfid erhalten, indem Phosphorwasserstoffgas über erhitztes Siebenhalbfach-Schwefelkalium (K_2S_7) geleitet wird (H. Rose); das farblose Salz ist in Wasser löslich; doch zerlegt es sich damit in Schwefelwasserstoffgas und phosphorsaures Salz sogleich.

Die Verbindungen der schweren Metalle mit Phosphorpersulfid enthalten in den neutralen Salzen auf 1 Aeq. der Sulfosäure (PS_5) 2 Aeq. der Sulfobase (RS); diese Salze lassen sich auf trockenem Wege einfach darstellen durch Erhitzen der basischen Phosphorsulfür-Metalle mit der entsprechenden Menge Schwefel

$$2RS . PS + 4S = 2RS . PS_5.$$

Beim Erhitzen verhalten sie sich wie die Verbindungen des Phosphorsulfids, manche Sulfobasen verlieren die Säure unzersetzt und bleiben rein zurück, so die Salze von Schwefelzink, Schwefelmangan und Schwefeleisen; andere werden beim Erhitzen zersetzt in sich verflüchtigenden Schwefel und zurückbleibendes basisches Phosphorsulfür-Metall.

An trockener Luft lassen die Salze sich unverändert aufbewahren, an feuchter Luft zeigen sie den Geruch nach Schwefelwasserstoff. An der Luft erhitzt brennen sie mit Phosphorflamme.

Es sind nur wenige dieser Salze von Berzelius untersucht.

Phosphorpersulfid-Kupfer. Kupfersulfophosphat: $2CuS . PS_5$. Wird das basische Phosphorsulfür-Kupfer, $2CuS . PS$, mit 4 Aeq. Schwefel gelinde erhitzt, so bildet sich jenes blassgelbe Kupfersalz. War dieses bei der Darstellung zu stark erhitzt, so geht ein Theil der Säure fort, und es bleibt ein basisches Sulfophosphat, z. B. $2CuS . PS_5 + 6CuS$, zurück.

Phosphorpersulfid-Quecksilber. Quecksilbersulfophosphat. Dieses Salz bildet sich bei der trockenen Destillation des Phosphorsulfür- oder Phosphorsulfid-Quecksilbers. Erhitzt man das erste Salz bei einer ziemlich hohen Temperatur in einer Retorte im Sandbade, so geht zuerst Quecksilber fort, und später sublimirt das Phosphorpersulfid-Quecksilber; dieses krystallisirt und zeigt durchsichtige, stark glänzende, blassgelbe Nadeln. Wird das Phosphorsulfür-Quecksilber längere Zeit bei möglichst niedriger Temperatur erhitzt, so dass sich zuerst das Sulfophosphit bildet, und wird dieses dann für sich sublimirt, so erhält man ein Sublimat von reinem Phosphorpersulfid-Quecksilber in schönen glänzenden, rothen Krystallen, die dem Zinnober sehr ähnlich sind, nur etwas hellere Farbe haben und ein braungelbes Pulver geben.

Phosphorpersulfuret.

Phosphorhexasulfuret oder Phosphordodekasulfuret (?). Diese Verbindung, welche sich direct durch Vereinigung der Elemente erhalten lässt, ist zuerst von Dupré als eine eigenthümliche erkannt, er gab ihr die Formel PS_6; Berzelius hat später die Zusammensetzung zu PS_{12} gefunden; worin der Grund dieser grossen Differenz liegt, ist nicht wohl zu erklären.

Schmilzt man 1 Thl. Phosphor mit 1 Thl. oder mit mehr Schwefel zusammen, so trennt sich die Masse beim Erkalten in

flüssiges Phosphorsulfür und sich abscheidende Krystalle von Phosphorpersulfuret. Nimmt man auf 1 Thl. Phosphor $2^1/_2$ bis 3 Thle. Schwefel, so lässt sich die Masse nach längerem Erwärmen noch im Wasserbade schmelzen, sie erstarrt aber beim Erkalten vollständig; die krystallinische Masse enthält jedoch noch flüssiges Phosphorsulfür eingeschlossen, und raucht deshalb an der Luft; man legt die Krystallmasse auf Fliesspapier unter eine Glasglocke, neben einer Schale mit Wasser, sorgt aber, dass die Luft wechseln kann, bis aller Geruch nach dem Phosphorsulfür verschwunden ist in Folge der Oxydation zu Schwefelsäure und Phosphorsäure; die Krystalle werden abgewaschen und getrocknet.

Die Krystalle des Phosphorpersulfurets sind den Krystallen des Schwefels, wie dieser aus Schwefelkohlenstoff krystallisirt, sehr ähnlich; sie wurden früher auch für Schwefelkrystalle gehalten; sie zeigen aber Blätterdurchgänge und eine grosse Anzahl Facetten.

Das reine Persulfuret ist geruchlos und raucht nicht an der Luft, es bleibt unverändert, schmilzt bei 100° C., und erstarrt beim Erkalten wieder krystallinisch; an der Luft geschmolzen, entzündet es sich leicht und brennt mit weissgelber Flamme. Es lässt sich destilliren, aber sowohl das Destillat wie der Rückstand bleiben dann oft längere Zeit weich, wie brauner rasch abgekühlter Schwefel. Enthält das Persulfuret noch etwas Phosphorsulfür, so tritt beim Erhitzen zuweilen eine Explosion ein in Folge der Bildung von Phosphorsulfid.

Kaustisches Alkali entzieht dem Persulfuret schon in der Kälte Schwefel unter Abscheidung von Phosphorsulfür; beim Erwärmen wird auch dieses zerlegt, und die Lösung enthält nun unterschwefligsaures und phosphorsaures Kali neben Mehrfach-Schwefelkalium. Königswasser oxydirt das Phosphorpersulfuret vollständig und bildet Schwefelsäure nebst Phosphorsäure. *Fe.*

Phosphorsulfür s. **Phosphorsulfurete.**

Phosphorwasserstoffe. Der Phosphor verdampft wohl im Wasserstoffgas und ertheilt ihm die Eigenschaft, in Berührung mit atmosphärischer Luft zu leuchten, ohne dass sich aber auf directem Wege eine Verbindung beider Elemente erzielen lässt. Auf indirectem Wege verbindet sich Phosphor mit Wasserstoff in drei verschiedenen Verhältnissen, nämlich zu einer festen, einer flüssigen und einer gasförmigen Verbindung.

Starrer Phosphorwasserstoff.

Wasserstoffphosphor (Gmelin); Phosphorhydrür (Magnus).

Dieser feste, weniger leicht verbrennliche Körper ist zuerst von H. Rose beobachtet, er wurde dann von Magnus als eine Verbindung von Phosphor mit Wasserstoff erkannt, und darauf von Leverrier, zuletzt von Paul Thénard untersucht. Die Zusammensetzung der Verbindung war früher von Leverrier in 100 angegeben zu 3,1 Wasserstoff auf 96,9 Phosphor, danach berechnet sich die Formel HP. Paul Thénard fand bei einer späteren Untersuchung auf 98,5 Phosphor nur 1,5 Wasserstoff, Zahlen, welche zu der Formel HP_2 passen. Dass in beiden Fällen die gleiche Substanz analysirt wurde, müsste bezweifelt

werden, wenn die Analyse nach der gleichen Methode ausgeführt wäre; in diesem Falle verdient die Analyse von Thénard Vertrauen, als die frühere von Leverrier, welcher den Phosphorwasserstoff mit metallischem Kupfer in einer Atmosphäre von Kohlensäure glühte und die Zunahme des Volums als Wasserstoff in Rechnung brachte; Thénard verbrannte den Phosphorwasserstoff mit Kupferoxyd und bestimmte den Wasserstoff als Wasser wie bei den organischen Analysen.

Der feste Phosphorwasserstoff wird beim Zersetzen von Phosphorkalium mit Wasser in gelblichen Flocken ausgeschieden (H. Rose). Er bildet sich auch bei Zersetzung von selbst entzündlichem Phosphorwasserstoffgas, wenn dieses Gas über ausgekochtem Wasser aufgefangen und so längere Zeit dem hellen Tageslicht ausgesetzt wird. Der hier entstehende, gelbe, flockige Absatz war früher für reinen Phosphor gehalten. Schneller erhält man diese Flocken, wenn dem Phosphorwasserstoffgas durch Chlor ein Theil seines Wasserstoffs entzogen wird; man kann hierbei aber nicht reines Chlorgas anwenden, weil dieses sich nicht nur mit dem Wasserstoff, sondern auch zugleich mit dem Phosphor verbinden würde, man verdünnt deshalb das Chlor mit viel Kohlensäuregas, und lässt das Gemenge allmälig zu einem Ueberschuss von Phosphorwasserstoffgas treten. Jede Blase von Chlor bewirkt in diesem Falle die Bildung eines gelblichen Rauchs, aus dem sich theils an den Glaswänden, theils im Sperrwasser ein gelbliches Pulver abscheidet; dieses Pulver lässt sich seiner feinen Vertheilung wegen nur schwierig sammeln und durch Auswaschen reinigen (Leverrier).

Am leichtesten wird der feste Phosphorwasserstoff erhalten, wenn man Phosphorcalcium bei Abschluss von Luft in warmer concentrirter Salzsäure löst; wenn sich kein Gas mehr entwickelt, wird der Rückstand mit kaltem Wasser abgewaschen und unter der Luftpumpe getrocknet.

Die Zersetzung geht hier in folgender Weise vor sich:

$$\underbrace{5\,Ca_2P}_{\text{Phosphorcalcium}} + 10\,HCl = \underbrace{HP_2}_{\text{fester Phosphorwasserstoff}} + \underbrace{3\,H_3P}_{\text{Phosphorwasserstoffgas}} + 10\,CaCl.$$

Oder man leitet selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas in concentrirte Salzsäure und behandelt die sich abscheidenden gelben Flocken wie eben angegeben. Nur hat man bei diesem Verfahren Sorge zu tragen, dass die Gasleitungsröhre sich nicht verstopft (P. Thénard).

Der feste Phosphorwasserstoff ist, frisch bereitet, ein schön gelbes, flockiges Pulver, welches am Lichte sich allmälig orangegelb färbt; es ist geschmacklos und in reinem Zustande geruchlos (Thénard), häufig zeigt es einen schwachen Phosphorgeruch; es ist schwerer als Wasser und leuchtet nicht im Dunkeln; in einem sauerstofffreien Gase, Stickgas oder Wasserstoffgas, kann es auf 175°C. erhitzt werden, ohne Zersetzung zu erleiden; bei höherer Temperatur zerfällt es, nach Leverrier, in seine Bestandtheile, nach Paul Thénard giebt es bei der trockenen Destillation in Wasserstoffgas Phosphorwasserstoffgas. An trockener Luft bleibt der feste Phosphorwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur unverändert; bei 200°C., sowie durch den Schlag

mit einem Hammer entzündet er sich; an feuchter Luft zersetzt er sich allmälig, besonders im Sonnenlichte, wobei der Phosphor sich oxydirt, während Wasserstoffgas frei wird. In Wasser oder Alkohol ist der gelbe Phosphorwasserstoff unlöslich; unter diesen Flüssigkeiten dem Sonnenlichte ausgesetzt, wird er unter langsamer Oxydation und Freiwerden von Wasserstoffgas gelöst. Chlorgas verwandelt ihn in Chlorphosphor und Salzsäure; verdünnte Salpetersäure löst ihn bei 30° bis 40° C. langsam unter Oxydation; mit wenig concentrirter Salpetersäure entzündet er sich. In einer weingeistigen Lösung von Kali löst er sich unter Entwickelung von Phosphorwasserstoffgas und wenig freiem Wasserstoff; in der alkalischen Lösung entsteht durch Wasser ein gelber, durch Säuren ein gelblichgrüner Niederschlag, das sogenannte Phosphoroxydhydrat von Leverrier. Die alkalische, anfangs rothe Lösung verändert sich beim Stehen bald, es bildet sich unterphosphorigsaures Salz und Wasserstoffgas entweicht. Mit chlorsaurem Kali, mit Quecksilberoxyd und Silberoxyd, und oft auch mit Kupferoxyd explodirt der starre Phosphorwasserstoff durch den Schlag oder beim Erwärmen heftig; durch metallisches Kupfer wird er in der Glühhitze zerlegt. In neutrale Lösungen von Silbersalz oder Kupfersalz gebracht, zersetzt er diese, es bildet sich Wasser und Phosphorsäure, wodurch die Lösung sauer wird, und Phosphormetalle schlagen sich nieder (Leverrier).

Ein mit dem gelben identischer, nur grünlicher fester Phosphorwasserstoff bleibt zuweilen bei der Darstellung von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoffgas im Rückstande. Diese Substanz hat die gleiche Zusammensetzung wie das gelbe Phosphorhydrür, nur enthält sie geringe Mengen von Phosphoroxyd; sie verhält sich im Wesentlichen wie der gelbe Phosphorwasserstoff.

Flüssiger Phosphorwasserstoff.

Diese Verbindung ist von Paul Thénard[1]) als ein Zersetzungsproduct des Phosphorcalciums mittelst Wasser entdeckt; seine Zusammensetzung ist H_2P. Es bildet sich beim Zusammenbringen von Phosphorcalcium und Wasser, zersetzt sich aber schnell weiter.

$$\underbrace{Ca_2P}_{\text{Phosphor-calcium}} + 2\,HO = 2\,CaO + \underbrace{H_2P}_{\text{flüssiger Phosphorwasserstoff}}.$$

Zur Darstellung der flüssigen Verbindung wird eine dreihalsige Woulff'sche Flasche von etwa $^1/_2$ Liter Inhalt, zu $^3/_4$ mit Wasser gefüllt, welches man im Wasserbade auf 60° bis 70° C. erhitzt. Dieselbe enthält in dem einen Tubulus eine Sicherheitsröhre, in dem zweiten Tubulus ein oben und unten offenes, etwa ein Centimeter weites Glasrohr und in dem dritten Tubulus eine U förmig gebogene Glasröhre, welche als Condensator und als Vorlage dient. Nachdem nun die Vorlage etwa 10 bis 15 Centimeter tief in einer Kältemischung auf — 20° C. abgekühlt ist, werden durch das weitere gerade, oben und unten offene Glasrohr nach und nach 30 bis 40 Gramm Phosphorcalciumkugeln in die Woulff'sche Flasche eingetragen. In der erkälteten U-

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3], T. XIV, p. 23. — Pharm. Centralbl. 1845, S. 661. — Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. LII, S. 239.

förmigen Röhre sammeln sich dann etwa 2 Grm. flüssiger Phosphorwasserstoff.

Diese Verbindung ist eine farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit, unlöslich in Wasser; in Alkohol oder Terpentinöl scheint sie sich zu lösen, sie zersetzt sich dabei aber schnell. Selbst bei — 20°C. ist dieser Körper noch flüssig; bei + 30°C. bis + 40°C. fängt er an, wie es scheint unter Zersetzung, sich zu verflüchtigen. An der Luft entzündet er sich schon bei gewöhnlicher Temperatur und brennt mit blendend weisser Flamme unter Verbreitung dichter weisser Dämpfe. Wird der flüssige Phosphorwasserstoff, durch Verdunstung, von brennbaren Gasen aufgenommen, so genügt davon eine sehr geringe Quantität, um diese selbstentzündlich zu machen.

Der flüssige Phosphorwasserstoff ist sehr wenig beständig. Er zerlegt sich allmälig von selbst in starren Phosphorwasserstoff und Phosphorwasserstoffgas, in welchem letzteren ein Theil der flüssigen Verbindung verdampft, und durch Abkühlung auf — 10° bis — 20°C. wieder condensirt werden kann.

$$\underbrace{5(H_2P)}_{\text{flüssiger Phosphorwasserstoff}} = \underbrace{3H_3P}_{\text{Phosphorwasserstoffgas}} + \underbrace{HP_2}_{\text{fester Phosphorwasserstoff.}}$$

Dies Zersetzung erfolgt unter dem Einfluss von Sonnenlicht oft mit Explosion; auch bringen manche Substanzen dieselbe durch sogenannte Contactwirkung hervor, ähnlich wie beim Wasserstoffhyperoxyd, ohne dass sie selbst mit ihren Bestandtheilen an der Zersetzung Theil nehmen; so kann ein Cubikcentimeter salzsaures Gas eine sehr grosse und eigentlich jede beliebige Quantität des flüssigen Phosphorwasserstoffs zerfallen machen; daher bildet sich kein selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas bei Einwirkung von concentrirter Salzsäure auf Phosphorcalcium. Die Zersetzung des im selbstentzündlichen Phosphorwasserstoffgas gelösten flüssigen Phosphorwasserstoffs erfolgt beim Hinzubringen von ein wenig, mit viel Kohlensäure verdünnter Luft, es bildet sich nicht-selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas unter Abscheidung von starrem Phosphorwasserstoff, dabei bleibt der Sauerstoff der Luft aber unverändert, und auch die Kohlensäure dient nur als indifferentes Verdünnungsmittel, um eine Erwärmung zu verhindern.

Pulverförmige Körper scheinen die Zersetzung des flüssigen Phosphorwasserstoffs besonders zu begünstigen. Auch die flüchtigen Chloride zersetzen ihn, wobei einzelne sich mit dem entstehenden Phosphorwasserstoffgas verbinden. Besonders noch viele Metalloxyde wirken zerlegend ein, indem sich zum Theil Wasser, Phosphormetalle oder phosphorsaure Salze bilden. Ueberhaupt zerlegen alle die Körper, welche dem Phosphorwasserstoffgas seine Selbstentzündlichkeit nehmen (siehe unten), auch den flüssigen Phosphorwasserstoff.

Phosphorwasserstoffgas.

Phosphor und Wasserstoffgas verbinden sich nur auf indirectem Wege zu einer gasförmigen Verbindung, welche 1783 von Gengembre entdeckt ward; ihre Zusammensetzung ist dem Ammoniak analog, H_3P. Gengembre hatte dieselbe beim Erhitzen von Phosphor mit wässeriger Kalilauge erhalten, und das Product hatte, frisch bereitet,

die merkwürdige Eigenschaft, sich an der Luft schon bei gewöhnlicher Temperatur zu entzünden, welche Eigenschaft es aber beim längeren Aufbewahren über Quecksilber oder Wasser verlor. H. Davy stellte später ein Phosphorwasserstoffgas durch Erhitzen von wässeriger phosphorigerSäure dar; das so erhaltene Gas zeigte nun alle die Eigenschaften, wie das von Gengembre erhaltene, hatte aber von Anfang nicht die Fähigkeit, sich an der Luft von selbst zu entzünden. Man musste hiernach vermuthen, dass beide Gase wesentlich verschieden seyen; man unterschied sie als selbstentzündliches, und nicht selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas. Da die selbstentzündliche Verbindung beim Stehen über Wasser diese Eigenschaft verlor, indem es dabei einen gelben, für Phosphor gehaltenen Absatz (von festem Phosphorwasserstoff) bildete, so nahm man an, dass die brennbare Verbindung mehr Phosphor enthalte, als das Davy'sche Gas, vielleicht H_2P sey, während das nicht selbstentzündliche Gas H_3P sey (Dumas). H. Rose fand dagegen bei einer früheren Untersuchung, dass das selbstentzündliche Gas H_3P sey, und die schwerentzündliche Verbindung dagegen etwas weniger als 3, doch immer mehr als 2 Aeq. Wasserstoff auf 1 Aeq. Phosphor enthalte. Dieses Resultat erklärt sich daraus, dass die Verbindungen meist unrein und namentlich gemengt mit freiem Wasserstoffgas erhalten werden. Gay-Lussac und Thénard fanden die Zusammensetzung des reinen selbstentzündlichen Gases zu H_3P, und bei einer späteren Untersuchung zeigte H. Rose unzweifelhaft, dass beide Gase dieselbe Zusammensetzung haben und H_3P seyen, dass auch beide dieselben Verbindungen geben, und dass ein Gas in das andere übergeführt werden könne, ohne eine Veränderung in der Zusammensetzung zu erfahren. Demnach erschien es nicht unwahrscheinlich, dass beide Phosphorwasserstoffe isomer seyen, oder dass sie vielleicht den Phosphor in verschiedenen allotropischen Modificationen enthalten.

Bei einer sorgfältigen Untersuchung der beiden Gase hatte Graham gefunden, dass manche Körper das schwerentzündliche Gas leicht entzündlich machen, und andere umgekehrt dem leichtentzündlichen Gase diese Eigenschaft nehmen können. Er hielt daher die Leichtentzündlichkeit des Gases für die Folge der Gegenwart fremder Verbindungen. Leverrier suchte zuerst die Ursache der Selbstentzündlichkeit in dem gelben Absatze, welchen das selbstentzündliche Phosphorwasserstoffgas beim Stehen im zerstreuten Lichte absetzt, er fand für die Zusammensetzung dieses gelben Körpers die Formel: HP, und er vermuthete, dass in dem selbstentzündlichen Gase eine leicht brennbare Verbindung H_2P enthalten sey, welche in H_3P und HP zerfalle. Paul Thénard[1]), gelang es zuerst, aus dem selbstentzündlichen Gase durch Abkühlung auf — 10°C. den flüssigen Phosphorwasserstoff H_2P abzuscheiden, und dem Gase dadurch die Selbstentzündlichkeit zu nehmen, er zeigte, dass unter bestimmten Umständen diese flüssige Verbindung leicht in Phosphorwasserstoffgas (H_3P) und starren Phosphorwasserstoff (HP_2) zerfalle: $5\,H_2P = HP_2 + 3\,H_3P$.

Demnach ist das Davy'sche, schwer entzündliche Phosphorwasserstoffgas die reinere Verbindung, und das selbstentzündliche Gas ver-

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3] T. XIV, p. 23. — Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LII, S. 239 u. Bd. LV, S. 27. — Pharm. Centralbl. 1845, S. 661.

dankt diese Eigenschaft nur einer, freilich äusserst geringen Beimischung von flüssigem Phosphorwasserstoff. Bonet y Bonfill hat freilich später wieder zu zeigen gesucht, dass nicht selbstentzündliches Gas durch eine äusserst geringe Beimischung von salpetriger Säure selbstentzündlich wird, daher eine chemische Einwirkung hier kaum angenommen werden könne; er meint, es sey wahrscheinlicher, dass nur verschiedene allotropische Modificationen des Phosphors in dem selbstentzündlichen und in dem schwerentzündlichen Gase enthalten seyen; es ist jedoch vielleicht noch weniger erklärlich, wie eine Spur salpetriger Säure den Phosphor in der Verbindung leichter in eine allotropische Modification überführen, als auf die Verbindung chemisch wirken soll.

Das reine schwerentzündliche Phosphorwasserstoffgas bildet sich bei der Zersetzung des Wassers durch Phosphor im zerstreuten Licht oder bei höherer Temperatur (250° bis 260° C., Schrötter); es entsteht ferner beim Erhitzen von wasserhaltender phosphoriger und unterphosphoriger Säure, beim Zerlegen von Phosphorcalcium durch concentrirte Salzsäure, beim Kochen von Phosphor mit Kalihydrat und Weingeist, so wie beim Auflösen von Zink oder Eisen in wässeriger phosphoriger Säure. Wegen des ähnlichen Geruchs hat man zuweilen vermuthet, dass beim Faulen phosphorhaltender organischer Stoffe, so beim Faulen von Fischen, Phosphorwasserstoffgas sich bilde; man hat auch die Erscheinung der Irrlichter damit in Zusammenhang gebracht, aber ohne das bis jetzt irgend eine bestimmte Thatsache vorliegt, welche das Vorhandenseyn von Phosphorwasserstoffgas beweisen kann.

Das auf die eine oder andere Weise erhaltene Phosphorwasserstoffgas enthält oft bedeutende Mengen von freiem Wasserstoff beigemengt, dieses bleibt zurück, wenn man das Gas mit einer Lösung von Kupfervitriol, salpetersaurem Silberoxyd oder Quecksilberchlorid zusammenbringt, welche das reine Phosphorwasserstoffgas vollständig absorbiren.

Zur Darstellung von reinem Phosphorwasserstoffgas erhitzt man wasserhaltende phosphorige oder unterphosphorige Säure in einem Gasentwickelungsgefäss; beide Säuren bilden dieselben Producte, Phosphorwasserstoff und Phosphorsäure, nur in verschiedenen quantitativen Verhältnissen. Das hierbei zuerst erhaltene Phosphorwasserstoffgas ist rein, beim starken Erhitzen entwickelt sich später auch Wasserstoffgas.

Phosphorige Säure: $4\,PO_3 + 3\,HO = 3\,PO_5 + H_3P$

Unterphosphorige Säure: $2\,PO + 3\,HO = PO_5 + H_3P$.

Oder man zersetzt Phosphorcalcium mittelst concentrirter rauchender Salzsäure in einer Woulff'schen Flasche oder in einer Tubulusretorte, nachdem man durch einen Strom von Kohlensäure zuerst alle atmosphärische Luft aus dem Apparat entfernt hat. Hierbei entwickelt sich schon in der Kälte das Phosphorwasserstoffgas, und zwar frei von Wasserstoff (P. Thénard). — Uebergiesst man Kalihydrat mit gewöhnlichem Weingeist und fügt dann Phosphor hinzu, so entwickelt sich bald in der Kälte, schneller beim Erwärmen reines, nicht selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas.

Das reine Phosphorwasserstoffgas ist ein farbloses Gas, welches von Faraday in einem Bad von starrer Kohlensäure unter der Luftpumpe bei einem Druck von 2 bis 3 Atmosphären zu einer farblo-

sen Flüssigkeit condensirt wird, die bei weiterem Erkalten sogar fest wurde, beim Aufhören des Drucks aber sogleich wieder vergaste. Das Gas hat einen durchdringenden, höchst unangenehmen Geruch, dem der faulenden Fische ähnlich; es hat ein specif. Gewicht von 1,18, und enthält danach in einem Volumen Gas $^1/_4$ Volumen Phosphordampf (= 1,07) und $1^1/_2$ Volumen Wasserstoffgas (= 0,10). Es ist unathembar und wirkt positiv giftig. Es löst sich in nicht bedeutender Menge in Wasser, die Löslichkeit wird sehr verschieden zwischen $^1/_4$ und $^1/_{50}$ Volumen angegeben; Alkohol soll die Hälfte seines Volumens, Aether und Terpentinöl sollen sogar ihr $3^1/_2$faches Volumen an Gas aufnehmen. Die wässerige Lösung zeigt den Geruch des Gases, sie leuchtet nicht im Dunkeln. Das reine Gas entzündet sich nicht bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft, sondern erst bei 100^0 bis 150^0 C.; geringe Beimengungen von fremden Körpern können ihm jedoch die Eigenschaft ertheilen, selbst unter 0^0 C. mit Lichtentwickelung zu Phosphorsäure und Wasser zu verbrennen. Der sogenannte selbstentzündliche Phosphorwasserstoff erhält diese Eigenschaft nach seiner Darstellung in Folge von Beimengungen oder in Folge der dabei stattfindenden höheren Temperatur, oder er bekommt sie durch absichtliche Zusätze.

Das Phosphorwasserstoffgas wird selbstentzündlich erhalten beim Erwärmen von Phosphor mit Alkalien und Wasser, oder beim Zerlegen der Phosphoralkalimetalle durch Wasser, so wie bei Einwirkung von verdünnten Säuren auf die Phosphorete von Zinn, Zink oder Eisen.

Zur Darstellung von leichtentzündlichem Phosphorwasserstoffgas erhitzt man Phosphor mit einer concentrirten wässerigen Lösung von kaustischem Kali oder Natron, mit Barytwasser oder mit Kalkmilch. Die Zersetzung wird in einer Retorte mit Gasentwickelungsrohr vorgenommen. Da das sich entwickelnde Gas in Berührung mit Luft sogleich und mit meist schwacher Explosion verbrennt, so muss das Entwickelungsgefäss entweder vollständig mit Flüssigkeit gefüllt seyn, oder man steckt das Gasleitungsrohr anfangs nur lose in die Retorte, bis die ersten Glasblasen allen Sauerstoff derselben consumirt haben, und fängt dann erst, nachdem der Pfropf luftdicht eingedrückt ist, das Gas auf. Man wendet als Sperrflüssigkeit zweckmässig warmes Wasser an, weil beim Kochen der Flüssigkeit in der ganz angefüllten Retorte leicht einzelne Phosphorstücke in die Gasleitungsröhre hineingeführt werden und im kalten Wasser erstarrend das Rohr verstopfen, während sie in dem heissen Sperrwasser flüssig bleiben.

Auch durch Zerlegen von Phosphoralkalimetallen, Phosphorkalium, Phosphorcalcium u. s. w., mit Wasser oder mit sehr verdünnter Salzsäure, bildet sich leichtentzündliches Phosphorwasserstoffgas.

Die Bildung von Phosphorwasserstoffgas durch Einwirkung von alkalischen Lösungen auf Phosphor lässt sich so erklären:

$$(3KO \cdot HO) + 4P = H_3P + 3\underbrace{(KO \cdot PO)}_{\text{unterphosphorig-saures Kali.}}$$

Doch sind diese nur die Endproducte verschiedener auf einander folgender Zersetzungen, es bildet sich, zuerst namentlich, flüssiger und dann fester Phosphorwasserstoff; endlich oxydirt sich auch ein Theil des Phosphors unter Einfluss der Basen auf Kosten des Wassers unter Freiwerden des Wasserstoffs; das so erhaltene Phosphorwasserstoffgas

enthält daher oft bedeutende Mengen von freiem Wasserstoffgas beigemengt, welches aber seine Entzündung an der Luft nicht verhindert.

Auch die Bildung von Phosphorwasserstoff aus Phosphorcalcium und Wasser geht in ähnlicher Weise vor sich; nach P. Thénard entsteht aus dem Phosphorcalcium (Ca_2P) durch Einwirkung von Wasser zuerst Kalk und flüssiger Phosphorwasserstoff ($Ca_2P + 2HO = H_2P + 2CaO$). Der flüssige Phosphorwasserstoff (H_2P) zerfällt dann leicht in gasförmigen und in starren Phosphorwasserstoff ($5H_2P = 3H_3P + HP_2$). Der starre Phosphorwasserstoff setzt sich endlich unter Einfluss von Kalk und Wasser leicht um in unterphosphorigsauren Kalk unter Entwickelung von freiem Wasserstoffgas.

Dieses selbstentzündliche Phosphorwasserstoffgas hat nun alle angeführten Eigenschaften des reinen Gases, nur entzündet es sich an der Luft, schon bei gewöhnlicher Temperatur unter schwacher Explosion und verbrennt unter Bildung eines zierlichen Rauchringes, der allmälig sich erweiternd in die Höhe steigt, zu Phosphorsäure und Wasser. In reinem Sauerstoff verbrennt das Gas mit ausserordentlichem Glanz. Die Entzündung dieses Gases an der Luft erfolgt selbst noch bei — 15° C., und selbst wenn es viel freies Wasserstoffgas enthält. Die leichte Entzündlichkeit ist, nach P. Thénard, dadurch bedingt, dass dieses Gas eine geringe Menge von flüssigem Phosphorwasserstoff in Lösung enthält, der sich an der Luft entzündet und die Entzündung auf das andere Gas überträgt. Wird das leichtentzündliche Gas durch ein längeres Rohr geleitet, welches auf — 10° C. abgekühlt ist, so scheidet sich flüssiger Phosphorwasserstoff ab, und das Gas ist nicht mehr selbstentzündlich. Licht, Wärme, concentrirte Säure, wie Salzsäure, Phosphorsäure, Arsensäure, Schwefelsäure, Luft und lufthaltiges Wasser, pulverige Körper und überhaupt Stoffe, welche den flüssigen Phosphorwasserstoff zerfallen machen, verwandeln das leichtentzündliche in schwerentzündliches Gas. Das selbstentzündliche Phosphorwasserstoffgas verliert daher diese Eigenschaft, wenn man es mit lufthaltigem Wasser, mit wenig Luft, mit Gyps, Thon, Kork oder anderen porösen Körpern (die in den Poren Luft eingeschlossen halten) zusammenbringt; ebenso wirkt in Quecksilber abgelöschte Kohle, welche schnell ihr zehnfaches Volumen Gas absorbirt; Kalium hebt besonders leicht die Selbstentzündlichkeit auf, so dass das Gas schon seine leichte Brennbarkeit verliert, wenn es über Quecksilber aufgefangen ist, welches in 50 Pfund nur 1 Gran Kalium enthält. Auch Dämpfe von Aether und ätherischen Oelen heben die Selbstentzündlichkeit auf.

Das reine schwerentzündliche Gas kann umgekehrt durch Aufnahme von flüssigem Phosphorwasserstoff oder durch Zusatz von nur wenig leichtentzündlichem Gas selbstentzündlich gemacht werden, ebenso durch Zusatz von manchen anderen Körpern, welche vielleicht die Bildung von ein wenig flüssigem Phosphorwasserstoff bedingen. So wirkt namentlich salpetrige Säure, wenn sie in sehr geringer Menge dem Phosphorwasserstoffgase beigemengt wird, so dass nur 1 Volumen salpetrige Säure auf 1000 bis 10000 Volumen Phosphorwasserstoffgas kommt.

Am besten bringt man einen Tropfen Salpetersäure in eine Glasglocke, füllt diese mit Quecksilber, wobei sich eine Spur salpetriger Säure bildet, und lässt dann das schwerentzündliche Gas hineintreten.

Wie salpetrige Säure wirkt Wasserstoffgas, welches mit Salpetersäure haltender Schwefelsäure dargestellt ist, und daher eine Spur salpetriger Säure enthält. Grössere Mengen salpetriger Säure heben die Selbstentzündlichkeit des Gases wieder auf; reines Stickoxydgas macht das schwerentzündliche Gas nicht leichtentzündlich, eben so wenig Phosphordampf.

Manche Verbindungen des Phosphorwasserstoffgases, so die mit Zinnchlorid, Titanchlorid und ähnlichen Chloriden geben bei der Zersetzung durch Zusatz von Ammoniak leichtentzündliches, bei Einwirkung von Wasser schwerentzündliches Gas, gleichgültig, welches der beiden Gase zur Darstellung der Verbindung ursprünglich verwendet war (H. Rose). Hierbei scheint die leichtere oder geringere Entzündlichkeit dadurch bedingt zu seyn, dass bei der Zersetzung des Phosphorwasserstoff-Metallchlorids unter Einfluss von Ammoniak das Gemenge sich viel stärker erhitzt als bei der Einwirkung von Wasser; setzt man daher zu einem Ueberschuss von Phosphorwasserstoff-Zinnchlorid oder -Titanchlorid nur wenig Wasser, so findet auch eine solche Erhitzung des Gemenges Statt, dass nun der sich entwickelnde Phosphorwasserstoff an der Luft sogleich verbrennt (P. Thénard).

Der Phosphorwasserstoff wird beim fortgesetzten Hindurchschlagen des elektrischen Funkens zersetzt, in Wasserstoffgas und Phosphor.

Bei der Verbrennung des Phosphorwasserstoffgases nimmt 1 Vol. desselben 2 Vol. Sauerstoff auf, wovon $^3/_4$ Vol. zur Verbrennung des Wasserstoffs, $1^1/_4$ Vol. zur Oxydation des Phosphors dienen. Der Phosphorwasserstoff verbrennt schon bei gewöhnlicher Temperatur im Chlorgas mit ziemlich weissem Licht. Durch Brom oder Jod wird er zersetzt unter Bildung von Jodwasserstoff und Abscheidung des Phosphors. Ebenso bildet er beim Erhitzen desselben mit Schwefel Schwefelwasserstoffgas. Wird Phosphorwasserstoff in Halbchlorschwefel geleitet, so bildet sich ein gelblicher zäher syrupartiger Körper, dessen Zusammensetzung $PS_{10}Cl_2$ ist; er zersetzt sich im Wasser allmälig unter Entwickelung von Salzsäure und Schwefelwasserstoff. — Mit Phosphorchlorid zerlegt der Phosphorwasserstoff sich in Salzsäure unter Abscheidung von Phosphor. Durch schweflige Säure soll das Phosphorwasserstoffgas zersetzt werden in Schwefelphosphor und Wasser; ähnlich verhält es sich gegen Schwefelsäure, sowohl gegen die wasserfreie Säure, wie beim längeren Stehen auch gegen das Hydrat, welches zuerst das Gas ohne Zersetzung absorbirt; es wird ferner zersetzt beim Zusammenbringen mit Arsensäure, besonders heftig durch concentrirte Salpetersäure; ähnlich durch das Gas der unterchlorigen Säure; auch Chlorwasser und die Lösungen der unterchlorigsauren Salze wirken oxydirend ein. Viele Metalle, besonders Kalium, Zink, Eisen, Kupfer, Antimon, zersetzen das Phosphorwasserstoffgas beim Erhitzen unter Bildung von Phosphormetall und Abscheidung von reinem Wasserstoffgas. Auch viele Metalloxyde zerlegen schon beim schwachen Erhitzen das Phosphorwasserstoffgas unter Bildung von Wasser, Phosphorsäure und Phosphormetall.

Schwefelkalium (K_2S_7) in einem Strom von Phosphorwasserstoff erhitzt, entwickelt Schwefelwasserstoff, indem eine weisse Salzmasse zurückbleibt, welche 42,9 Kalium, 48,5 Schwefel und 8,6 Phosphor enthält; sie löst sich in heissem Wasser unter Entwickelung von Schwe-

felwasserstoff; H. Rose, der diesen Körper entdeckt hat, hält ihn für eine Verbindung von Schwefelkalium mit Schwefelphosphor.

Viele Metallsalze, die Salze von Kupfer, Zinn, Blei, Quecksilber, Silber, Gold und Palladium werden aus ihren Lösungen durch Phosphorwasserstoffgas gefällt, hierbei entsteht Wasser und Phosphormetall (bei Kupfer), oder neben diesen gleichzeitig phosphorsaures Salz (bei Quecksilbersalzen), oder es entsteht Wasser und Phosphorsäure unter Abscheidung von reinem Metall (bei Silber und Gold). Hierauf gründet sich eine Methode, nicht leitende Oberflächen, von Holz, Gyps, Gutta-Percha, behufs der galvanoplastischen Abbildung mit einer leitenden Metallschicht zu überziehen; man überstreicht die Form mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, und setzt sie dann der Einwirkung von Phosphorwasserstoffgas aus, welches sich aus Phosphor und Kalihydrat, mit Alkohol übergossen, bei gewöhnlicher Temperatur entwickelt.

Viele Metallchloride zersetzen das Phosphorwasserstoffgas beim Erhitzen unter Bildung von Salzsäure und Phosphormetall, so das Chromchlorid, das Eisenchlorid u. a.; oder es entsteht Phosphor und Metall.

Das Phosphorwasserstoffgas verbindet sich nicht mit den Metalloxyden, es geht aber feste Verbindungen ein mit Bromwassersoff, Jodwasserstoff und mit verschiedenen Metallchloriden, welche Verbindungen den entsprechenden Ammoniakverbindungen analog sind.

Bromwasserstoff-Phosphorwasserstoff: $H_3P \cdot HBr$. Diese von Serullas entdeckte Verbindung bildet sich, wenn man die beiden Gase über Quecksilber mit einander mengt, oder wenn man in eine mit Phosphorwasserstoffgas gefüllte Glasglocke, welche mit Quecksilber abgesperrt ist, etwas Bromsilicium bringt, und dann wenige Tropfen Wasser hinzusetzt; der sich bildende Bromwasserstoff verbindet sich sogleich mit dem Phosphorwasserstoff, und die Verbindung scheidet sich auf der Wandung der Glasglocke in würfelförmigen, theils durchsichtigen, theils undurchsichtigen Krystallen ab; der Siedepunkt derselben liegt ungefähr bei 30° C.; das specifische Gewicht ihres Dampfes ist 1,90 (Bineau); demnach enthält 1 Vol. der Verbindung $\frac{1}{2}$ Vol. Phosphorwasserstoffgas und $\frac{1}{2}$ Vol. Bromwasserstoff.

Bei Abschluss der Luft lässt sich dieselbe ohne Zersetzung sublimiren; an der Luft erhitzt, verbrennt sie. Sie zieht leicht Feuchtigkeit an, und zersetzt sich dann in ihre beiden Bestandtheile, reines Phosphorwasserstoffgas und Bromwasserstoff; beim Uebergiessen mit Wasser zerfällt sie unter Aufbrausen in dieselben Producte.

Jodwasserstoff-Phosphorwasserstoff: $H_3P \cdot HI$. Diese von Gay-Lussac entdeckte, von Dulong, Houton Labillardière und H. Rose untersuchte Verbindung bildet sich beim Zusammenbringen von Jodwasserstoffgas und Phosphorwasserstoff in einer Glocke über Quecksilber. Vortheilhafter ist die Darstellungsmethode von Serullas, wonach man 60 Thle. Jod und 15 Thle. granulirten Phosphor in einer Retorte mit Glaspulver mengt, und dann 8 bis 9 Thle. Wasser hinzufügt, worauf die Retorte mit einer passenden Kühlröhre verbunden wird. Es entsteht hier zuerst neben Jodwasserstoff unterphosphorige Säure, welche letztere sich sogleich in Phosphorsäure und Phosphorwasserstoff zerlegt. Durch gelindes Erwärmen wird die Reaction unterstützt, und das Product in den Retortenhals und daraus

in die Kühlröhre sublimirt, worin sich dasselbe als eine harte Kruste ansetzt, deren Gewicht etwa dem des angewandten Phosphors gleich ist.

Der Jodwasserstoff-Phosphorwasserstoff ist zuerst meistens etwas gelblich, durch wiederholte Sublimation wird er gereinigt; wenn hierbei ein wenig Wasser zugesetzt wird, bilden sich grössere und regelmässigere Krystalle, welche weiss und diamantglänzend sind. Sie wurden früher für Würfel gehalten (Gay-Lussac, Houton Labillardière); nach G. Rose aber sind es quadratische Prismen mit abgestumpften Endflächen und Kanten. Die Verbindung lässt sich bei Abschluss der Luft unverändert sublimiren, das Gas wird selbst beim Hindurchleiten durch eine glühende Röhre nicht merkbar zersetzt; der Siedepunkt derselben liegt bei ungefähr 80° C.; an der Luft erhitzt, verbrennt sie; an feuchter Luft zerfliesst sie und zersetzt sich unter Entwickelung von Phosphorwasserstoffgas; dieselbe Zersetzung bringen Wasser und wässerige Lösungen sogleich hervor. Alkohol zerlegt sie unter Bildung von Jodäthyl und Phosphorwasserstoffgas. Concentrirte Schwefelsäure zersetzt sie vollständig unter Entwickelung von schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff, und Abscheidung von Schwefel, Jod und Phosphor. Chlorsäure, Bromsäure, Jodsäure und deren trockene Salze, so wie concentrirte Salpetersäure, entzünden den Jodwasserstoff-Phosphorwasserstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur; überchlorsaures Kali und Salpeter zersetzen ihn erst in der Wärme. Trockenes salpetersaures Silber zersetzt ihn unter starker Wärmeentwickelung und Bildung von Jodsilber und phosphorsaurem Silberoxyd; Silberoxyd zerlegt ihn unter starker Erwärmung und Entwickelung von Phosphorwasserstoffgas und Bildung von Jodsilber.

Durch Quecksilberchlorid wird die Verbindung zerlegt in Jodquecksilber, Salzsäure und Phosphorwasserstoffgas; mit Bromquecksilber bildet sich durch Doppelzersetzung Bromwasserstoff, Phosphorwasserstoff und Jodquecksilber. Cyankalium und Cyanquecksilber geben damit Cyanwasserstoff, Phosphorwasserstoffgas und Jodmetall.

Verschiedene, besonders flüchtige Metallchloride verbinden sich ähnlich wie mit Ammoniak, auch mit Phosphorwasserstoffgas; diese Verbindungen sind von H. Rose dargestellt und untersucht; sie sind zum Theil flüchtig, und werden durch Wasser oder wässerige Flüssigkeiten, besonders durch Ammoniak unter Entwickelung von Phosphorwasserstoff zerlegt; bei der Zersetzung durch Wasser entwickelt sich, nach Rose, in der Regel schwer-entzündliches, bei der Einwirkung von Ammoniak aber leicht-entzündliches Phosphorwasserstoffgas, gleichgültig welches Phosphorwasserstoffgas bei der Darstellung der Verbindung mit dem Chlorid verwendet war. Die Ursache hiervon ist bereits S. 480 angegeben.

Aluminiumchlorid-Phosphorwasserstoff: $3\,Al_2Cl_3 + H_3P$, bildet sich leicht, wenn Aluminiumchlorid in einem Strom von Phosphorwasserstoff allmälig bis zur Sublimation erhitzt wird; in der Kälte erfolgt die Aufnahme von Phosphorwasserstoff dagegen langsam und unvollständig. Die feste weisse Verbindung ist in der Hitze flüchtig, durch Wasser und wässeriges Ammoniak wird sie zersetzt unter Entwickelung von Phosphorwasserstoffgas.

Antimonperchlorid-Phosphorwasserstoff. Das Antimonperchlorid verwandelt sich durch Absorbtion von Phosphorwasserstoff in einen rothen festen Körper, bei dessen Bildung sich aber zu-

gleich etwas Salzsäure entwickelt, was eine weitere Zersetzung vermuthen lässt. Die rothe Verbindung verhält sich den übrigen Verbindungen von Metallchloriden mit Phosphorwasserstoff ähnlich; bei Einwirkung von Wasser oder Ammoniak wird das letztere frei.

Titanchlorid-Phosphorwasserstoff. Das trockene Titanchlorid absorbirt langsam das getrocknete Phosphorwasserstoffgas und wird dadurch anfangs gelb und butterartig, später verwandelt es sich in ein trockenes, braunes, an der Luft rauchendes Pulver. Diese Verbindung wird durch Feuchtigkeit leicht zersetzt, sowie auch beim Erhitzen; im letzten Falle bleibt Titan zurück, während sich ein citrongelbes Sublimat bildet, eine Verbindung von Titanchlorid mit Chlorwasserstoff und Phosphorwasserstoff: $3\,TiCl_2 + HCl + H_3P$, welche Verbindung also dem Titanchlorid-Ammoniumchlorid, $3\,TiCl_2 + HCl + H_3N$ entsprechen würde, wenn man den Phosphorwasserstoff als dem Stickstoffwasserstoff, H_3N, analog nimmt. Diese gelbe Verbindung ist grösstentheils unzersetzt sublimirbar. Unter Einfluss von Wasser, verdünnten Säuren oder wässerigen Alkalien zerfällt sie, indem sich Phosphorwasserstoff entwickelt.

Zinnchlorid-Phosphorwasserstoff: $3\,SnCl_2 + H_3P$. Das Zinnchlorid absorbirt den Phosphorwasserstoff ohne Zersetzung, es färbt sich anfangs gelb, und verwandelt sich dann nach und nach in einen gelben festen Körper. Diese Verbindung absorbirt an der Luft leicht Feuchtigkeit, durch Wasser wird sie zersetzt, wobei ein Theil des Phosphorwasserstoffs als Gas entweicht, sich zugleich aber Phosphorzinn neben Zinnchlorür und Zinnchlorid bilden. Aehnliche Zersetzungen erleidet sie bei der Einwirkung von gelösten wässerigen Alkalien oder verdünnten Säuren. Bei abgeschlossener Luft erhitzt, zerlegt sie sich in Salzsäure und Phosphor, welche entweichen, während Zinnchlorür zurückbleibt. *Fe.*

Phosphorweinsäure s. Aetherphosphorsäure.

Photographie s. Lichtbilder.

Phtalamid, syn. mit Phtalaminsäure so wie auch mit Phtalimid (s. d.).

Phtalamidsäure, syn. mit Phtalaminsäure.

Phtalaminsäure. Phtalamidsäure; Phtalamsäure; Naphtalaminsäure; Phtalamid oder Naphthalamid, Phtalamat (von Gerhardt). Diese Verbindung ist von Marignac entdeckt, von ihm und von Laurent untersucht. Die Zusammensetzung der Phtalaminsäure ist $C_{16}H_6NO_5$ oder $NH_2, C_{16}H_4O_5$ nach Marignac; nach Laurent, der jedoch keine Analyse gemacht hat, wahrscheinlich $HO . NH_2 . C_{16}H_4O_5$, im ersten Fall isomer mit der wasserfreien, im letzten Fall mit der wasserhaltenden Isatinsäure. Sie entsteht in Verbindung mit Ammoniumoxyd durch Vereinigung von wasserfreier Phtalsäure mit wasserfreiem Ammoniak.

$$\underbrace{C_{16}H_4O_6}_{\text{wasserfr. Phtals.}} + \underbrace{NH_3}_{\text{Ammoniak}} = \underbrace{H_4NO . NH_2, C_{16}H_4O_5}_{\text{Phtalaminsaures Ammoniumoxyd.}}$$

Das Phtalaminsäurehydrat entspricht der Oxaminsäure, insofern

sie die Elemente von saurem phtalsauren Ammoniak weniger 2 HO enthält.

$$\underbrace{NH_4O, HO \,.\, C_{16}H_4O_6}_{\text{saures phtalsaures Ammoniak}} = \underbrace{HO \,.\, NH_2, C_{16}H_4O_5}_{\text{Phtalaminsäure.}} + 2HO.$$

Wird wasserfreie Phtalsäure in flüssigem Ammoniak gelöst, so bildet sich unter Erwärmung der Flüssigkeit Phtalaminsäure, welche sich beim Erkalten krystallinisch abscheidet (Marignac).

Die Phtalaminsäure bildet feine biegsame weisse Nadeln, die sich in Wasser lösen, die Lösung reagirt schwach sauer. Mit Wasser längere Zeit gekocht, geht die Phtalaminsäure unter Aufnahme von Wasser in saures phtalsaures Ammoniak über.

An der Luft verliert die Phtalaminsäure kein Wasser; bis 120° C. erhitzt, bildet sich Phtalimid unter Abscheidung von Wasser.

Die Phtalaminsäure ist eine schwache Säure, sie verbindet sich mit Basen.

Phtalaminsaures Ammoniak, $NH_4O \,.\, NH_2, C_{16}H_4O_5$, bildet sich, nach Laurent, wenn eine Lösung von wasserfreier Phtalsäure in Alkohol mit Ammoniak versetzt wird, beim Erkalten scheidet sich das Salz in kleinen farblosen Prismen ab, welche in Wasser leicht löslich sind.

Die Lösung des Salzes giebt mit einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd einen weissen Niederschlag von phtalaminsaurem Bleioxyd; wird der Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat abgedampft, so wird Wasser aufgenommen und es bleibt jetzt phtalsaures Ammoniak zurück.

Phtalaminsaures Silberoxyd: $AgO \,.\, NH_2, C_{16}H_4O_5$. Wird eine Auflösung von Phtalamsäure mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt, so bildet sich in kalten Lösungen sogleich ein weisser Niederschlag; aus kochenden Lösungen scheiden sich beim Erkalten weisse krystallinische Schuppen ab. Die pulverige wie die krystallinische Verbindung ist das phtalaminsaure Silberoxyd. Es ist unlöslich in Wasser (Marignac), wird aber beim Kochen damit unter Zersetzung gelöst, und beim Erkalten scheiden sich dann glänzende Blättchen ab, die Laurent für Phtalimid-Silberoxyd-Ammoniak ($AgO \,.\, NH_3 + NH, C_{16}H_4O_4$) hält, was aber noch durch nähere Untersuchung festzustellen ist. *Fe.*

Phtalamsäure, syn. mit Phtalaminsäure.

Phtalanil s. Anile Suppl.

Phtalanilidsäure s. Anilidsäuren Suppl.

Phtalid, syn. mit wasserfreier Phtalsäure s. d.

Phtalimid. Naphtalimid (Phtalamid von Gerhardt) ist von Laurent entdeckt. Seine Zusammensetzung ist: $NH, C_{16}H_4O_4$, es ist isomer mit dem Isatin von Erdmann, und bildet sich beim Erhitzen von saurem phtalsauren Ammoniak oder von Phtalaminsäure unter Abscheidung von 4 oder 1 Aeq. Wasser.

$$\underbrace{NH_4O, HO \,.\, C_{16}H_4O_6}_{\text{saures phtals. Ammoniak.}} - 4HO = \underbrace{NH, C_{16}H_4O_4}_{\text{Phtalimid}}$$

$$\underbrace{NH_2, C_{16}H_4O_5}_{\text{Phtalaminsäure.}} - HO = \underbrace{NH, C_{16}H_4O_4}_{\text{Phtalimid.}}$$

Die Darstellung des Phtalimids geschieht durch vorsichtiges Erhitzen von saurem phtalsauren Ammoniak oder von Phtalaminsäure in einer Retorte, wobei Wasser entweicht und das Imid ohne allen Rückstand sublimirt; oder man erhitzt trockene Phtalsäure in trockenem Ammoniakgas.

Es bildet leichte Krystallschuppen, welche isomorph mit wasserfreier Phtalsäure sind (Laurent); es ist ohne Farbe, Geruch und Geschmack, in der Hitze schmilzt es leicht und erstarrt beim Erkalten zu einer faserig krystallinischen Masse; bei hoher Temperatur sublimirt es unverändert. Es ist wenig in kaltem, leichter in kochendem Wasser löslich, beim Erkalten der gesättigten Lösung in Schuppen krystallisirend; auch in Weingeist ist es ziemlich leicht löslich. Verdünnte Säuren oder Chlor zersetzen es nicht. Beim Erwärmen mit Schwefelsäure oder anderen concentrirten Säuren löst es sich, auf Zusatz von Wasser scheidet sich dann Phtalsäure ab, während Ammoniak gelöst bleibt. In gleicher Weise zersetzt das Phtalimid sich beim Erhitzen mit Alkalien, es geht unter Aufnahme von 4 Aeq. Wasser in Phtalsäure und Ammoniak über.

Phtalimid-Silberoxyd. Das Phtalimid kann sich mit Silberoxyd vereinigen; wird eine kochende alkoholische Lösung von Phtalimid mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, so entsteht kein Niederschlag; setzt man jetzt noch etwas Ammoniak hinzu, so scheidet sich die Verbindung sogleich ab, zuweilen pulverig, zuweilen in krystallinischen Blättchen. *Fe.*

Phtalinsäure, syn. mit Phtalsäure.

Phtalsäure[1]); Phtalinsäure; Diphtalinsäure, früher Naphtalinsäure (Laurent); Dekatetrylsäure (Berzelius); Alizarinsäure von Schunck; Phenyloxalsäure von Gerhardt und Chancel; richtiger wohl Phenyloxydbioxalsäure. Die Phtalsäure ist eine schwache Säure, ein Zersetzungsproduct des Naphtalins, von Laurent entdeckt, später von ihm und von Marignac untersucht. Laurent hatte früher die Formel der Säure zu $C_{20}H_6O_{10}$ gegeben und nannte sie deshalb Naphtalinsäure, da sie als aus Naphtalin ($C_{20}H_8$) durch Aufnahme von Sauerstoff entstanden angesehen werden konnte; spätere Untersuchungen von Laurent selbst, wie von Marignac zeigten, dass die Formel für das Säurehydrat $C_{16}H_6O_8$ sey, und diese Zusammensetzung hat sich als die richtige erwiesen; da nun nicht mehr Naphtalin in dem Körper enthalten ist, so nannte Laurent die Säure passend statt Naphtalinsäure Phtalsäure. Schunck erhielt später durch Einwirkung von Salpetersäure auf Alizarin die Alizarinsäure, welcher er die Formel $C_{14}H_5O_7$ gab; nach qualitativen Versuchen zeigten Laurent und Gerhardt, dass die Alizarinsäure wahrscheinlich mit der Phtalsäure identisch und ihre Zusammensetzung

---

[1]) Literatur: Laurent's Annal. de chim. et phys. [2] LXXIV, p. 33; [3] XXIII, S. 110. — Annal. d. Chem. u. Pharm. XLI, S. 108. — Journ. f. prakt. Chem. XLV, p. 174. — Jahresber. von Liebig u. Kopp. 1847 u. 1848, S. 589. — Marignac, Annal. d. Chem. u. Pharm. XLII, S. 215. — Schunck, Annal. d. Chem. u. Pharm. LXVI, S. 193. — Jahresber. von Liebig u. Kopp. 1847 u. 1848, S. 773 — Wolff u. Strecker, Annal. d. Chem. u. Pharm. LXXV, S. 12. — Jahresber. von Liebig u. Kopp. 1850, S. 526.

also $C_{16}H_6O_8$ sey; diese Vermuthung wurde durch quantitative Versuche von Wolff und Strecker bestätigt.

Die Phtalsäure ist eine zweibasische Säure und ihre Formel daher $2HO . C_{16}H_4O_6$. Berzelius nahm sie früher als einbasische Säure zu $HO . C_8H_2O_3$.

Die Säure entsteht bei längerer Einwirkung von Salpetersäure auf Naphtalin oder auf einzelne der Derivate des Naphtalins; so namentlich bildet sie sich aus dem Chlornaphtylchlorür-Bichlorwasserstoff und dem Bichlornaphtylchlorür-Bichlorwasserstoff (s. Bd. V, S. 475 und der Chlornaphtisinsäure (Bd. V, S. 476). Sie entsteht ferner durch Behandlung von Alizarin mit Salpetersäure oder mit Eisenoxydsalzen.

Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf reines Naphtalin bildet sich neben Phtalsäure noch eine Reihe weniger leicht zu trennender Nebenproducte. Daher ist hier die Anwendung von den Naphtylchlorüren zweckmässiger. Naphtalin nimmt aus der Salpetersäure Sauerstoff auf und bildet, abgesehen von den weiteren Zersetzungsproducten, Phtalsäure und Oxalsäure.

$$\underbrace{C_{20}H_8}_{\text{Napthalin}} + 16O = \underbrace{2HO . C_{16}H_4O_6}_{\text{Phtalsäurehydrat}} + \underbrace{2(HO . C_2O_3)}_{\text{Oxalsäurehydrat.}}$$

Durch weitergehende Einwirkung der Salpetersäure auf die Phtalsäure bildet sich zugleich etwas Nitrophtalsäure (s. unten).

Die Chlornaphtisinsäure wie die Chlornaphtylchlorüre zerfallen unter Aufnahme von Sauerstoff aus der Salpetersäure in Phtalsäure, Oxalsäure und Chlor.

$$\underbrace{HO . C_{20}\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right\}O_5}_{\text{Chlornaphtisinssäure}} + 3HO + 7O = \underbrace{2HO . C_{16}H_4O_6}_{\text{Phtalsäure}} + \underbrace{2(HO . C_2O_3)}_{\text{Oxalsäure}} + Cl$$

$$\underbrace{C_{20}\left\{\begin{matrix}H_6\\Cl\end{matrix}\right\}Cl + 2HCl}_{\text{Chlornaphtylchlorür-Bichlorwasserstoff}} + 16O = \underbrace{2HO . C_{16}H_4O_6}_{\text{Phtalsäure}} + \underbrace{2(HO . C_2O_3)}_{\text{Oxalsäure.}} + 4Cl$$

Zur Darstellung der Phtalsäure erhitzt man 1 Thl. Chlornaphtylchlorür-Bichlorwasserstoff (s. Bd. V, S. 460) mit 4 bis 5 Thln. concentrirter Salpetersäure in einer Retorte etwa 12 Stunden, oder so lange sich noch salpetrige Säure entwickelt. Die saure Lösung wird dann im Wasserbade zur Trockne abgedampft und die zurückbleibende gelbliche krystallinische Masse mit Wasser ausgekocht; es bleibt ein brauner unlöslicher Rückstand, der auch das nicht zersetzte Chlornaphtychlorür-Bichlorwasserstoff enthält, wenn solches noch vorhanden ist; aus der von diesem Rückstand siedend abfiltrirten Flüssigkeit krystallisirt beim Erkalten die Phtalsäure in glänzenden Blättchen; die Mutterlauge giebt beim weiteren Abdampfen noch mehr von der Säure. Die erhaltenen gelblichen oder röthlichen Krystalle sind noch unrein und werden durch Umkrystallisiren gereinigt (Laurent).

Die Alizarinsäure wird durch Erhitzen von Alizarin mit Salpetersäure, mit Eisenchlorid oder mit salpetersaurem Eisenoyxd erhalten. Das Alizarin nimmt hierbei Sauerstoff auf und zerfällt in Phtalsäure (Alizarinsäure) und Oxalsäure.

$$\underbrace{C_{20}H_6O_6}_{\text{Alizarin}} + 8\,O + 2\,HO = \underbrace{2\,HO\,.\,C_{16}H_4O_6}_{\text{Phtalsäure}} + \underbrace{2\,(HO\,.\,C_2O_3)}_{\text{Oxalsäure.}}$$

Es ist nicht nöthig, reines Alizarin anzuwenden, man kann sogar Krappwurzel oder noch besser Garancin (mit heisser Schwefelsäure behandelten und dann mit Wasser ausgewaschenen Krapp) nehmen. Das einfachste Verfahren ist daher folgendes. Man übergiesst Garancin in einer Retorte mit Salpetersäure von 1,20 specif. Gewicht und erwärmt, so lange rothe Dämpfe entwickelt werden. Das dunkelbraune Garancin wird hierbei gelb und man erhält eine rothgelbe Flüssigkeit, aus welcher nach dem Abdampfen im Wasserbade eine gelbe Krystallmasse sich ausscheidet, ein Gemenge von Oxalsäure mit Phtalsäure. Die Krystalle werden zur Entfernung der anhängenden Salpetersäure mit wenig kaltem Wasser abgewaschen, dann in kochendem Wasser gelöst und mit Kalk neutralisirt; es scheidet sich oxalsaurer Kalk ab und das Filtrat enthält phtalsauren Kalk, dessen Lösung mit Salzsäure versetzt und dann im Wasserbade zur Trockne abgedampft wird; das Chlorcalcium wird mit wenig kaltem Wasser fortgenommen, die rückbleibende Säure in kochendem Wasser gelöst, die Lösung mit Thierkohle entfärbt und das Filtrat zur Krystallisation abgedampft. Sind die Krystalle nicht ganz farblos, so wird in die gefärbte Lösung etwas Chlorgas geleitet, welches die Farbe vollständig zerstört (Schunck).

Die Phtalsäure krystallisirt aus der wässerigen Lösung in grossen farblosen, durchsichtigen, glatten rhombischen 4- oder 6seitigen Tafeln, sie löst sich nur schwer in kaltem, viel leichter in heissem Wasser, die Lösung schmeckt und reagirt sauer. Auch Alkohol und Aether lösen die Säure leicht.

Verwandlungen der Phtalsäure. 1) Durch höhere Temperatur. Wird die Phtalsäure vorsichtig in einer Glasröhre erhitzt, so schmilzt sie zuerst und verdampft dann vollständig bei etwa + 120°C., indem sie sich zerlegt in Wasser und wasserfreie Phtalsäure (siehe Abkömmlinge der Phtalsäure). Auf Platinblech an der Luft erhitzt, entzündet sich die Säure und brennt mit russender Flamme.

2) Durch Chlor. Die directe Einwirkung von Chlor auf Phtalsäure aus Naphtalin unter verschiedenen Umständen scheint bis jetzt noch nicht versucht; nach Schunck, wird die Alizarinsäure durch Chlorgas nicht zersetzt; auf indirectem Wege sind zwei Chlorphtalsäuren erhalten, die Bichlorphtalsäure und die Trichlorphtalsäure (s. die Abkömmlinge der Phtalsäure).

3) Durch Salpetersäure. Eine directe Behandlung der Phtalsäure mit Salpetersäure scheint bis jetzt nicht versucht; wird aber Naphtalin längere Zeit mit Salpetersäure gekocht, so bildet sich neben Phtalsäure gleichzeitig eine Nitrophtalsäure, zweifelsohne ein Product der Einwirkung von Salpetersäure auf die zuerst gebildete Phtalsäure; beim Kochen von Salpetersäure mit reiner Phtalsäure wird sich daher wahrscheinlich auch Nitrophtalsäure bilden, wenn diese letztere auch noch nicht auf diesem Wege dargestellt ist (s. Nitrophtalsäure unter: Abkömmlinge der Phtalsäure).

4) Durch Schwefelsäure. Die Phtalsäure löst sich in concentrirter Schwefelsäure; beim Erhitzen der Lösung entwickeln sich, ohne Schwärzung der Flüssigkeit, Dämpfe, welche sich in dem kälteren

Theile der Röhre zu Krystallnadeln verdichten, die wahrscheinlich wasserfreie Phtalsäure sind.

5) Durch Kalk. Mit überschüssigem Kalkhydrat destillirt, zerfällt die Phtalsäure in Benzol und Kohlensäure.

$$\underbrace{2\,HO\,.\,C_{16}H_4O_6}_{\text{Phtalsäurehydrat}} = \underbrace{C_{12}H_6}_{\text{Benzol}} + 4\,CO_2.$$

Phtalsaure Salze; phtalin- oder naphtalinsaure Salze; Alizarinsaure Salze.

Die Säure verbindet sich direct mit den Basen und zersetzt auch die kohlensauren Salze. Die neutralen phtalsauren Salze enthalten 2 Aeq. Basis, wenn man die wasserfreie Säure zu $C_{16}H_4O_5$ annimmt.

Die phtalsauren Alkalien sind in Wasser löslich, die Salze der erdigen Alkalien unlöslich; beim Glühen werden sie unter Aufblähen und wurmartigen Bewegungen zersetzt, wobei ein wenig wasserfreie Phtalsäure sublimirt.

Aus den warmen Lösungen der phtalsauren Salze scheidet Salzsäure die Säure krystallinisch ab; werden die unlöslichen phtalsauren Salze, mit Schwefelsäure befeuchtet, in einer Glasröhre erhitzt, so entweichen Dämpfe von Phtalsäure. Bei der trockenen Destillation werden die phtalsauren Salze zersetzt unter Bildung von Benzol, während kohlensaures Salz, mit Kohle gemengt, zurückbleibt (Schunck).

Phtalsaures Aethyloxyd: $2\,C_4H_5O\,.\,C_{16}H_4O_6$. Beim Kochen von Phtalsäure mit Weingeist und Salzsäure scheidet sich auf Zusatz von Wasser der Aether als eine ölartige Flüssigkeit ab (Laurent).

Phtalsaures Ammoniak. Das neutrale Ammoniaksalz ist leicht in Wasser löslich, an der Luft verliert die Lösung Ammoniak und es bildet sich saures Salz.

Saures Salz: $NH_4O,\,HO\,.\,C_{16}H_5O_6$. Beim freiwilligen Verdampfen einer Lösung von Phtalsäure in Ammoniak krystallisirt das saure Salz; es bildet zuweilen rhombische Octaëder, meistens rhomboidale oder sechsseitige Tafeln, welche sich mit einem Messer in der Richtung der Grundfläche in sehr dünne Blättchen spalten lassen. Das Salz ist löslich in Wasser, die Lösung röthet Lackmus. An der Luft verändert das Salz sich nicht bei gewöhnlicher Temperatur; bei 120° C. schmilzt es ohne Gewichtsänderung oder Zersetzung, stärker erhitzt, verliert es 1 Aeq. Wasser und bildet Phtalimid (s. d. A.).

Phtalsaurer Baryt: $2\,BaO\,.\,C_{16}H_{14}O_6$ ($+$ HO?) Schunck. Bildet sich beim Vermischen einer kochenden Lösung von phtalsaurem Ammoniak mit Chlorbaryum, das Salz scheidet sich in krystallinischen Schuppen oder in seideglänzenden Nadeln ab; in vielem Wasser ist es löslich. Bei 100° C. verliert es nichts an Gewicht.

Phtalsaures Bleioxyd: $2\,PbO\,.\,C_{16}H_4O_6$ (Schunck), setzt sich beim Fällen kochender Lösungen nach dem Erkalten in glänzenden Krystallschuppen ab; das Salz löst sich nicht in Essigsäure.

Phtalsaures Kali. Das phtalsaure Kali wird durch Sättigen der Säure mit reinem oder kohlensaurem Kali erhalten, es ist schwierig krystallisirbar und sehr leicht löslich, zerfliesst an der Luft; aus der concentrirten wässerigen Lösung scheidet es sich auf Zusatz von Aether in Schuppen ab.

Phtalsaurer Kalk. Das Kalksalz wird wie das Barytsalz dar-

gestellt, oder durch Erhitzen von in Wasser gelöster Phtalsäure mit kohlensaurem Kalk; es wird beim Verdampfen in grossen glänzenden Prismen erhalten.

Phtalsaures Natron. Das Natronsalz, wie das Kalisalz dargestellt, krystallisirt aus der weingeistigen Lösung in Schuppen.

Phtalsaures Silberoxyd: $2\,AgO \,.\, C_{16}H_4O_6$. Vermischt man kalte Lösungen von phtalsaurem Ammoniak und salpetersaurem Silberoxyd, so scheidet sich das Silbersalz sogleich als ein weisses leichtes krystallinisches Pulver ab. Waren die Flüssigkeiten heiss, so bilden sich beim Erkalten krystallinische Schuppen. Es ist etwas löslich in Wasser; rasch erhitzt, verpufft es schwach; langsam erhitzt, wird es zuerst schwarz, schmilzt dann und zersetzt sich ohne Verpuffung.

Phtalsaures Zinkoxyd. Es wird durch Lösen von Zinkoxyd in heisser wässeriger Phtalsäure erhalten; beim Verdampfen der Lösung scheidet es sich in krystallinischen Körnern ab.

Die freie Phtalsäure fällt die Lösung von Eisenchlorid gelblich; zu gelöstem essigsauren Kupferoxyd gesetzt, entsteht auf Zusatz von Ammoniak ein hellblauer Niederschlag.

Abkömmlinge der Phtalsäure.

Wasserfreie Phtalsäure oder Phtalinsäure.

Phtalid (Gerhardt); wasserfreie Naphtalinsäure; Pyro-Alizarinsäure (Schunck).

Diese wasserfreie Säure, $C_{16}H_4O_6$, ist von Laurent entdeckt; zu ihrer Darstellung erhitzt man Phtalsäure vorsichtig in einer Glasröhre, oder besser bei möglichst geringer Hitze in einer flachen eisernen Schale mit Papierdecke und dickem Papierhut, dem Apparat, welchen Mohr zur Sublimation von Benzoësäure anwendete (Bd. I, S. 734). Beim Erhitzen in der Glasröhre verdichten sich die Dämpfe an den kälteren Theilen zu ölartigen Tropfen, welche bald zu krystallinischen Massen erhärten. Durch Sublimiren bei gelinder Hitze wird die wasserfreie Phtalsäure in langen Krystallblättchen erhalten, welche im Ansehen vollkommen der Benzoësäure gleichen. Sie bildet feine farblose glänzende vierseitige Prismen mit rhomboidaler Basis, oft federähnlich vereinigt; sie ist geruchlos, und hat einen nur schwachen, nicht unangenehmen Geschmack. Sie ist in kaltem Wasser kaum löslich; beim Kochen mit Wasser löst sie sich in grösserer Menge, und beim Erkalten krystallisirt dann Phtalsäurehydrat, $2\,HO \,.\, C_{16}H_4O_8$. In Alkohol und Aether, sowie in warmen Mineralsäuren ist die wasserfreie Säure löslich; beim Erkalten der Lösungen krystallisirt sie unverändert. An der Luft verändert die Säure sich nicht; bei 104^0 bis 105^0C. schmilzt sie, die ölige Flüssigkeit erstarrt beim Erkalten zu einer strahlig krystallinischen Masse. In höherer Temperatur sublimirt sie unverändert, ihr Dampf reizt zum Husten; in verschlossenen Flaschen aufbewahrt, sublimirt die Säure in einzelnen Krystallen allmälig bei gewöhnlicher Temperatur, wenn das Gefäss einer wechselnden Temperatur ausgesetzt ist. An der Luft erhitzt, verbrennt sie mit leuchtender russender Flamme.

In Berührung mit Ammoniak bildet die wasserfreie Phtalsäure die Phtalaminsäure, eine saure, der Oxaminsäure und noch mehr der Camphoramsäure entsprechende Verbindung (s. Phtalaminsäure).

Chlorphtalsäuren. Die Phtalsäure wird durch Chlor unzwei-

felhaft zersetzt; bis jetzt sind aber chlorhaltige Substitutionsproducte derselben nicht aus dieser Säure selbst, sondern aus anderen Körpern dargestellt.

Bichlorpthalsäure.

Diese Säure wurde von Wolff und Strecker einmal bei der Darstellung von Chlornaphtisinsäure: $C_{20}\left\{\begin{matrix}H_5\\Cl\end{matrix}\right\}O_6$, (vergl. Bd. V, S. 475 und 476) erhalten. Durch Sättigen der kochenden alkoholischen Lösung mit Kalilösung schied sich beim Erkalten ein in silberglänzenden Blättchen krystallisirendes Kalisalz aus; das bei 140° getrocknete Salz war $= 2\,KO\,.\,C_{16}\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl_2\end{matrix}\right\}O_6$. Weiteres ist von der Säure nicht angegeben.

Trichlorphtalsäure.

Chlorphtalinsäure, *Acide chlorphtalinique* von Laurent. Diese Säure ist von Laurent entdeckt; ihre Zusammensetzung ist: $2\,HO\,.\,C_{16}\left\{\begin{matrix}H\\Cl_3\end{matrix}\right\}O_6$. Wird Quintichlornaphtylchlorür $\left(C_{20}\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl_5\end{matrix}\right\}Cl\right)$ (Bd. V, S. 469) Tage lang mit kochender Salpetersäure behandelt, so bildet sich Oxychlornaphtalis (s. Bd. V, S. 478) und eine saure wässerige Lösung, welche bei der Concentration zu einem krystallinischen Brei von unreiner Trichlorphtalsäure erstarrt; der Krystallbrei wird mit Wasser abgewaschen, zwischen Papier ausgepresst, getrocknet und dann aus kochendem Wasser umkrystallisirt. Die weisse krystallinische Säure ist in kochendem Wasser, in Weingeist oder Aether löslich. Beim Erhitzen zerfällt sie in Wasser und wasserfreie Trichlorphtalsäure, $C_{16}\left\{\begin{matrix}H\\Cl_3\end{matrix}\right\}O_6$, eine farblose Masse, welche beim Schmelzen in Nadeln krystallisirt.

Die Säure giebt mit den Alkalien lösliche Salze; das Ammoniaksalz wird durch salpetersaures Silberoxyd weiss gefällt.

Nitrophtalsäuren. Von den Nitrosäuren der Phtalsäure ist bis jetzt nur eine bekannt, die Nitrophtalsäure. Diese Verbindung wird neben der Phtalsäure aus Naphtalin durch Einwirkung von Salpetersäure erhalten, und entsteht unzweifelhaft auch durch Behandeln der Phtalsäure mit Salpetersäure; diese Darstellungsweise scheint noch nicht versucht zu seyn.

Nitrophtalsäure.

Nitrophtalinsäure; Naphtalinsalpetersäure; naphtalinsalpetersaure Naphtalinsäure (nach Berzelius). Die Säure ist von Laurent aufgefunden, ihre Zusammensetzung ist, nach ihm, $2\,HO\,.\,C_{16}\left\{\begin{matrix}H_3\\NO_4\end{matrix}\right\}O_6$. Berzelius schreibt die rationelle Formel $(HO\,.\,C_8H_2O_3) + HO\,.\,C_8HO_2\,.\,NO_5$.

Zur Darstellung von Nitrophtalsäure wird das Naphtalin längere Zeit mit Salpetersäure gekocht, und nachdem sich die Naphtylnitrüre grösstentheils abgeschieden haben, wird die saure Mutterlauge mit Wasser versetzt, um sie vollständig zu trennen. Das Filtrat wird im Wasserbad verdunstet, der Rückstand im Wasser gelöst und das Filtrat wieder

bis zur Syrupsdicke eingedampft; aus dieser Flüssigkeit scheidet sich nun beim Stehen ein Theil Nitrophtalsäure krystallinisch ab, während ein Theil der Säure, mit Phtalsäure gemengt, in der Mutterlauge bleibt, welches Gemenge nur auf umständlichem Wege getrennt werden kann, Man sättigt nämlich die Mutterlauge mit Ammoniak und überlässt die Lösung der freiwilligen Verdunstung; es scheiden sich zuerst Krystalle des nitropthalsauren Ammoniaks aus; bei längerem Stehen, in dem Maase wie auch Ammoniak verdampft, bilden sich braune Körner von saurem phtalsauren Ammoniak, welche leicht von den zuerst abgeschiedenen Krystallen des nitrophtalsauren Ammoniaks durch frühzeitiges Abgiessen der Lösung getrennt gesammelt werden können. Die von dem sauren phtalsauren Ammoniak abgegossene Mutterlauge enthält nun auch noch Nitrophtalsäure, und um diese zu erhalten, versetzt man die Flüssigkeit mit Wasser, solange sie davon noch getrübt wird durch Abscheidung einer harzigen Substanz, gemengt mit saurem phtalsauren Ammoniak; das klare Filtrat wird zur Trockne verdampft und der Rückstand aus wenig kochendem Wasser krystallisirt. Die Krystalle sind Nitrophtalsäure; die zuletzt bleibende Mutterlauge enthält aber endlich noch eine andere, nicht weiter untersuchte Säure, welche krystallisirbar und leicht löslich ist, mit Baryt aber ein unlösliches Salz bildet (Laurent).

Ist Naphtalin mehrere Tage lang mit Salpetersäure gekocht, um Binitronaphthylnitrür zu bilden, so erhält man neben dem krystallinischen Nitrür (siehe Bd. V, Seite 492) eine saure Lösung, welche Nitrophtalsäure gelöst enthält. Diese saure Flüssigkeit wird zuerst im Wasserbade zur Trockne abgedampft, dann mit wenig Wasser behandelt, welches die Salpetersäure und zugleich ein gelbes Harz aufnimmt, während die Nitrophtalsäure grösstentheils als ein gelbes krystallinisches Pulver zurückbleibt; durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser wird sie gereinigt. Das gelbe Harz enthält auch noch etwas Nitrosäure beigemengt; um diese abzuscheiden, wird die saure wässerige Harzlösung, die zuerst erhalten wurde, mit Aether geschüttelt; der Aether nimmt das Harz auf, die Nitrophtalsäure bleibt in der wässerigen Lösung zurück und kann durch Abdampfen daraus erhalten werden (Marignac).

Um die auf eine oder andere Weise gewonnene Nitrophtalsäure zu reinigen, wird sie wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt.

Die Nitrophtalsäure krystallisirt in schönen, gelblichen, seschsseitigen Tafeln, deren Grundform ein schiefes rhombisches Prisma ist; sie löst sich wenig in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser und leicht in Alkohol oder Aether; beim freiwilligen Verdunsten der ätherischen Lösung bilden sich kleine verlängerte sechsseitige Blättchen. Die Lösung schmeckt schwach sauer.

Wird das Nitrophtalsäurehydrat in einer Glasröhre vorsichtig erhitzt, so schmilzt es; es entweicht Wasserdampf, und es bilden sich oft zolllange Nadeln von wasserfreier Nitrophtalsäure, $C_{16}\left\{\begin{matrix}H_3\\NO_4\end{matrix}\right\}O_6$, welche der sublimirten Benzoësäure auffallend ähnlich sind. Wird die Säure genau in der richtigen Temperatur erhalten, so geht nach und nach alles Hydratwasser fort und es bleibt geschmolzene wasserfreie Nitrophtalsäure zurück, welche bei vorsichtigem weiteren Erhitzen bei höherer Temperatur vollständig sublimirt. Zu stark erhitzt, fängt die geschmolzene Säure an sich aufzublähen, sie wird braun, und unter

reichlicher Entwickelung rother Dämpfe und brennbarer Gase erfolgt plötzliche Zersetzung mit Zurücklassung von viel Kohle (Marignac.)

Die wasserfreie Nitrophtalsäure soll, mit Ammoniak behandelt, einen amidartigen Körper geben, der aber nicht näher untersucht ist.

Nach Marignac soll, wenn in Wasser vertheiltes nitrophtalsaures Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff zerlegt wird, auch die Nitrophtalsäure selbst zersetzt werden (s. bei nitrophtalsaurem Bleioxyd).

Die Nitrophtalsäure ist eine zweibasische Säure, von ihren Salzen sind nur wenige bekannt, die neutralen Salze sind nach der Formel $2RO . C_{16} \left\{ \begin{matrix} H_3 \\ NO_4 \end{matrix} \right\} O_6$ zusammengesetzt; Berzelius nimmt sie für Doppelsalze von naphtalinsaurem mit naphtalinsalpetersaurem Metalloxyd: $RO . C_8 H_2 O_3 + RO . NO_5 . C_8 HO_2$.

Nitrophtalsaures Ammoniak: $2 NH_4O . C_{16} \left\{ \begin{matrix} H_3 \\ NO_4 \end{matrix} \right\} O_6$. Das neutrale Salz krystallisirt aus einer heiss gesättigten Lösung der Säure in Ammoniak in dünnen farblosen perlmutterglänzenden Blättchen oder in Prismen mit schiefer rhombischer Basis; es ist leicht in Wasser und auch ziemlich leicht in Alkohol löslich. Beim freiwilligen Verdampfen der Lösung des neutralen Salzes an der Luft geht Ammoniak fort, und es scheiden sich perlmutterglänzende Blättchen von saurem Ammoniaksalz ab, gemengt mit ein wenig neutralem Salz. Beim Erhitzen des Salzes scheint keine Amidverbindung zu entstehen, sondern nur freie Nitrophtalsäure abgeschieden zu werden.

Wird neutrales nitrophtalsaures Ammoniak mit wenig Salpetersäure versetzt, so bildet sich saures nitrophtalsaures Ammoniak, $NH_4O, HO . C_{16} \left\{ \begin{matrix} H_3 \\ NO_4 \end{matrix} \right\} O_6$. Dieses Salz bis zum Schmelzen erhitzt, verliert Wasser und es bildet sich Nitrophtalimid $= NH . C_{16} \left\{ \begin{matrix} H_3 \\ NO_4 \end{matrix} \right\} O_4$ [1])

Nitrophtalsaurer Baryt: $2 BaO . C_{16} \left\{ \begin{matrix} H_3 \\ NO_4 \end{matrix} \right\} O_6$. Das Salz wird erhalten durch Fällen des gelösten nitrophtalsauren Ammoniaks mit einer Chlorbariumlösung, selbst wenn diese sehr verdünnt ist; oder indem man freie Nitrophtalsäure mit kohlensaurem Baryt kocht. Es ist ein weisses oder gelblich weisses Pulver, selbst in siedendem Wasser so gut wie unlöslich. In höherer Temperatur zersetzt es sich unter Verpuffung.

Nitrophtalsaures Bleioxyd. Das neutrale Salz ist noch nicht bekannt, wenn es nicht die unten zu erwähnende von Marignac untersuchte Verbindung ist. Ein basisches Bleisalz ist von Marignac dargestellt.

Dieses Salz, $4 PbO . C_{16} \left\{ \begin{matrix} H_3 \\ NO_4 \end{matrix} \right\} O_6$, wird erhalten, wenn eine Auflösung von nitrophtalsaurem Ammoniak mit gelöstem essigsauren Bleioxyd gefällt und der flockige Niederschlag mit Wasser gekocht wird, wobei sich jenes als ein gelblich weisses Pulver abscheidet. Es ist unlöslich in Wasser, beim raschen Erhitzen wird es zersetzt.

Wird in Wasser vertheiltes nitrophtalsaures Bleioxyd mit Schwefelwasterstoffgas zersetzt, so bildet sich Schwefelblei und eine farblose

---

[1]) Laurent Compt. rend. de l'acad. XXXI, p. 539.

und geruchlose Flüssigkeit. Wird diese sogleich mit essigsaurem Bleioxyd gefällt, so entsteht ein weisslicher Niederschlag, welcher in Wasser unlöslich ist und beim Erhitzen verpufft; Marignac nimmt an, dass der Niederschlag nicht mehr Nitrophtalsäure, $C_{16}\left\{\begin{matrix}H_3\\NO_4\end{matrix}\right\}O_6$ enthält, sondern $3\,PbO\,.\,C_{16}\left\{\begin{matrix}H_4\\NO_4\end{matrix}\right\}O_5$ sey, also eine wasserstoffreichere und sauerstoffärmere Säure enthalte. Die Säure dieses Bleisalzes ist aber nicht abgeschieden, noch für sich nicht genauer untersucht, daher noch eine weitere Untersuchung nöthig ist.

Wird die Flüssigkeit, welche durch Zersetzung des in Wasser vertheilten nitrophtalsauren Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff erhalten ist, erhitzt, oder lässt man sie einige Zeit in der Kälte stehen, so setzt sich im ersten Fall schnell, im andern Fall allmälig ein schwarzbrauner Körper ab, welcher in Wasser, Weingeist und Aether unlöslich ist, in Alkalien mit dunkelbrauner Farbe sich löst und aus dieser Lösung durch Säuren wieder gefällt wird.

Nitrophtalsaures Silberoxyd: $2\,AgO\,.\,C_{16}\left\{\begin{matrix}H_3\\NO_4\end{matrix}\right\}O_6$. Das Salz wird erhalten durch Fällen des nitrophtalsauren Ammoniaks mit salpetersaurem Silberoxyd; es ist ein weisser pulveriger Niederschlag, welcher beim vorsichtigen Erhitzen schmilzt und sich langsam ohne Verpuffung zersetzt; rasch erhitzt, zersetzt er sich unter Lichtentwickelung mit schwacher Explosion.

Das nitrophtalsaure Ammoniak fällt die Quecksilberoxydulsalze, die Kalk- und Strontiansalze; das nitrophtalsaure Kalk- und Strontiansalz ist in siedendem Wasser etwas löslich. *Fe.*

Phtorin, von φϑόρα, Verderben, ist eine von Ampère vorgeschlagene Benennung des Fluors, wegen der ätzenden Wirkung der Wasserstoffverbindung. *Wp.*

Phycinsäure[1]). Von A. Lamy in der unter dem Namen *Protococcus vulgaris* bekannten Algenart entdeckt, worin sie sich neben einer anderen eigenthümlichen Substanz, dem Phycit, befindet. Die Analyse ergab im Mittel 70,22 Proc. Kohlenstoff, 11,76 Proc. Wasserstoff, 3,72 Proc. Stickstoff und 14,30 Proc. Sauerstoff.

Zur Darstellung der Phycinsäure wird die Alge mit Alkohol bei einer Temperatur von 50° bis 100° C. ausgezogen, und die dunkelgrüne Flüssigkeit im Wasserbade so weit concentrirt, bis sich körnige, von einer gallertartigen Masse umhüllte Krystalle ausscheiden. Nach dem Filtriren werden diese mit kaltem Aether gewaschen und zur Reinigung noch mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt. 1 Kilogramm der Alge liefert etwa 10 Grm. reine Phycinsäure.

Im reinen Zustande ist die Phycinsäure blendend weiss, etwas fettig anzufühlen und vollkommen unlöslich in Wasser; in 15 Thln. siedendem absolutem Alkohol löst sie sich auf und scheidet sich daraus beim Erkalten in undeutlich krystallinischen Massen aus; eine verdünntere Lösung giebt beim langsamen Verdunsten nadelförmige, sternförmig gruppirte, weisse, undurchsichtige Krystalle. Die Phycinsäure

[1]) Annal. de Chim. et Phys. [3], T. XXXV, p. 129; und Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 84, S. 369.

löst sich ferner in Aether und Aceton, sowie in flüchtigen und fetten Oelen. Sie besitzt weder Geschmack, noch Geruch und hält sich im reinen Zustande an der Luft unverändert; schmilzt bei etwa 136⁰ C. unter bräunlicher Färbung und gesteht dann zu einer seideartigen, krystallinischen Masse von 0,896 specif. Gewicht; bei 250⁰ beginnt sie zu sieden, unter gleichzeitiger allmäliger Zersetzung und fortwährendem Steigen des Siedepunktes; sie brennt mit weisser, wenig russender Flamme. Die alkoholische Lösung der Säure reagirt neutral; mit den Alkalien bildet sie in Wasser lösliche, neutral reagirende, in feinen Nadeln krystallisirende Salze, deren wässerige Lösung wie Seifenwasser schäumt. Selbst schwache Säuren, mit Ausnahme der Kohlensäure, scheiden aus den Salzen die Säure ab. Die Phycinsäure löst sich in Schwefelsäure, unter schwacher Färbung, und wird durch Wasser wieder unverändert aus dieser Lösung abgeschieden; durch Einwirkung gewöhnlicher Salpetersäure bei 100⁰ C. erleidet sie Zersetzung, indem sich ein leichtes, wenig flüchtiges Oel abscheidet, welches einen krystallisirbaren, sauren Körper enthält. Bei der trockenen Destillation, unter Luftabschluss, geht zuerst ein farbloses Oel über, darauf destilliren noch andere ölartige Producte, welche beim Erkalten nicht erstarren, in Wasser unlöslich, in Alkohol aber löslich sind. — Die von der ausgeschiedenen Phycinsäure getrennte Flüssigkeit enthält Phycit (siehe d. Art.) *Gr.*

Phycit. Zusammensetzung: $C_{12}H_{15}O_{12}$. Von A. Lamy entdeckt, und als eine eigenthümliche Zuckerart betrachtet; findet sich neben Phycinsäure in *Protococcus vulgaris*. Zur Darstellung desselben benutzt man den alkoholischen Extract der Alge, aus welchem die Phycinsäure bereits abgeschieden ist. Diese Flüssigkeit theilt sich beim weiteren Eindampfen und Verflüchtigen des Alkohols in zwei Schichten, von denen die obere eine unreine färbende Substanz enthält, und die untere, nur wenig gefärbte, sehr deutlich süss schmeckt. Beim langsamen Verdunsten der letzteren erhält man Krystalle, welche von einem anhängenden, schwärzlichgrünen Syrup durch Auspressen zwischen Leinwand, Waschen mit sehr wenig kaltem Wasser und mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser rein erhalten werden. Der Phycit kann auch so dargestellt werden, dass man die Alge einige Stunden lang mit siedendem Wasser behandelt, die entfärbte Flüssigkeit nach dem Filtriren zur Syrupsdicke eindampft, die gummiartigen Bestandtheile entweder durch 95 procentigen Alkohol oder basisch essigsaures Bleioxyd ausfällt und aus dem Filtrat durch langsames Verdunsten den Phycit auskrystallisiren lässt.

Der Phycit krystallisirt in rechtwinkeligen, farblosen, durchsichtigen Prismen, deren specif. Gewicht = 1,59 ist, löst sich leicht in Wasser, wenig in absolutem Alkohol; sein Geschmack ist erfrischend und süss. Er schmilzt bei etwa 112⁰ C. ohne Wasserverlust zu einer farblosen Flüssigkeit, siedet bei 160⁰ C. ohne merkliche Zersetzung, unter Verbreitung eines eigenthümlichen, an langsam verbrennendes Mehl erinnernden Geruchs; zersetzt sich bei höherer Temperatur und entwickelt auf glühenden Kohlen einen Geruch nach gebranntem Zucker. Auf das polarisirte Licht ist der Phycit ohne Wirkung; er ist nicht gährungsfähig, reagirt vollkommen neutral und wird durch Basen, selbst beim Kochen, nur langsam zersetzt. In Schwefelsäure löst er sich schon

in der Kälte auf, unter Bildung einer Säure, welche mit Baryt ein krystallisirbares Salz bildet; Salpetersäure wirkt sehr heftig darauf ein, unter Bildung von Oxalsäure. *Gr.*

Phycocyan; Phycokyan oder Phykokyan nennt Kützing einen blauen, nicht näher untersuchten Pflanzenfarbstoff, der, nach ihm, in verschiedenen Süsswasseralgen, z. B. den Oscillatorien *Lemanea* und *Thorea* vorkommt, und von dem er angiebt, dass er sich von dem daneben vorkommenden rothen Farbstoff, dem Phycoërythrin nur durch seine Farbe unterscheide. *Fe.*

Phycoërythrin nennt Kützing einen rothen Farbstoff, welcher, nach ihm, sich in verschiedenen rothen Seealgen findet, so in den Ceramineen, Polysiphonieen und anderen Tangen. Frische Exemplare dieser Algen zwischen Papier gepresst färben es carminroth, während dann in den Pflanzen die grüne Farbe des Chlorophylls bemerkbar wird. Das Phycoërythrin wird durch Alkalien entfärbt, bei Zusatz von Säuren erscheint die rothe Farbe wieder; Sonnenlicht zerstört die Farbe und dann lässt sie sich nicht wieder herstellen. *Fe.*

Phycohämatin (von αἷμα Blut) nennt Kützing einen rothen Pflanzenfarbstoff, welcher in der Seealge *Rytiplaea tinctoria* ausschliesslich vorkommen soll; in frischen Exemplaren der Alge findet er sich nur in der äusseren Rindenschicht, in getrockneten Exemplaren finden sich alle Zellen davon durchdrungen, doch nicht die Stärkekügelchen der inneren Zellen. Der Farbstoff lässt sich aus der frischen Alge mit kaltem Wasser ausziehen; aus der blut- oder kirschrothen Lösung scheidet sich nach dem Abdampfen im Wasserbade bis zur Syrupsdicke auf Zusatz von Alkohol der rothe Farbstoff in Flocken aus; nach dem Trocknen ist die Farbe kirsch- oder blutroth; sie ist löslich in Wasser und in Ammoniak, aber unlöslich in Alkohol, Aether und Oelen. Durch Zusatz von Säuren wird die Farbe mehr gelbroth, Ammoniak macht sie wieder kirschroth. Sonnenlicht zerstört die Farbe vollständig, daher ältere Exemplare von *Rytiplaea tinctoria* oft keinen Farbstoff mehr enthalten. *Fe.*

Phyllochlor, syn. mit **Chlorophyll**.

Phylloretin s. **Harze, fossile**.

Physalin. So nennen Dessaignes und Chautard[1]) einen Bitterstoff, welcher sich in allen Theilen von *Physalis alkekenge*, einer zu den Solaneen gehörigen, krautartigen Pflanze findet. Zusammensetzung = $C_{28}H_{15}O_{10}$.

Man erhält das Physalin am besten durch Extraction der Blätter und Fruchthüllen mit kaltem Wasser und Schütteln des Auszugs mit Chloroform. Beim Verdunsten der letzteren bleibt es als ein schwach gelbliches, amorphes Pulver zurück, welches allmälig einen lang anhaltenden, bitteren Geschmack entwickelt und sehr elektrisch ist. Bei + 180° bis 190°C. wird es teigartig weich und fängt an sich zu zersetzen; weiter erhitzt, brennt es mit russender Flamme. In kaltem Wasser ist es sehr wenig, in heissem Wasser besser löslich. So auch in

---

[1]) Journ. de pharm. et de chim. [3] T. XXI, p. 24.

Chloroform und Alkohol, weniger in Aether. Säuren zeigen eben keine Wirkung, wohl aber ist das Physalin in Ammoniak löslich und bleibt bei Verdunstung desselben unverändert zurück. Aus der Lösung in Alkohol wird es durch salpetersaures Silberoxyd-Ammoniak nicht gefällt, essigsaures Bleioxyd mit Ammoniak giebt einen starken Niederschlag.

Vielleicht ist das Physalin mit dem Leucin identisch, von dem es in der Zusammensetzung nur wenig abweicht. *Wp.*

Phytochemie s. Chemie.

Phytochlorainon i. e. Blattgrün.

Picamar, von *pix* (Pech) und *amarus* (bitter). Dieser von Reichenbach [1]) entdeckte Körper soll der vorzugsweise bitter schmeckende Bestandtheil des Theers, sowie überhaupt der Verbrennungsproducte vieler organischer Stoffe seyn. — Seine Zusammensetzung ist unbekannt.

Das Picamar findet sich hauptsächlich und in grösserer Menge im Holztheer, Steinkohlentheer und Thiertheer. Zur Darstellung wendet man am vortheilhaftesten den Holztheer an, welchen man einer fractionirten Destillation unterwirft. Da das Picamar, nach den Beobachtungen von Reichenbach, unter den destillirbaren Bestandtheilen des Theers das höchste specifische Gewicht besitzt, so hat man besonders dasjenige Product der fractionirten Destillation weiter auf Picamar zu verarbeiten, welches das grösste specif. Gewicht zeigt, von etwa 1,08 bis 1,10. Dieses Oel wird mit der 8fachen Menge Kalilauge von 1,15 specif. Gewicht vermischt. In der Kälte schiessen dann nach Verlauf von einigen Tagen reichliche Krystalle von Picamar-Kali an, während das Kreosot gelöst bleibt und so leicht durch Abgiessen davon getrennt werden kann. Aus dem Picamar-Kali scheidet man durch Zusatz irgend einer Säure das unreine Picamar ab, welches durch Rectification gereinigt werden kann.

Das Picamar ist im reinen Zustande ein farbloses, fettig anzufühlendes Oel, von sehr schwachem Geruch, aber brennendem, äusserst bitterem Geschmack. Es siedet bei 270° C., erstarrt noch nicht bei — 20° C. und hat ein specif. Gewicht von 1,10. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es an der Luft äusserst wenig flüchtig, und erleidet durch den atmosphärischen Sauerstoff keine Veränderung. Mennige wird in der Siedhitze davon unter Schwärzung reducirt (was Kreosot nicht thut). In Wasser ist das Picamar nur in sehr geringem Grade löslich, ertheilt demselben jedoch einen bitteren Geschmack; in Alkohol löst es sich in allen Verhältnissen; die Lösungen, sowie das reine Oel reagiren vollkommen neutral. Es löst sich ferner sehr leicht in Aether, Holzgeist, Schwefelkohlenstoff, Steinöl; in Eupion aber ist es unlöslich. Mit Chlor, Brom, Jod, Phosphor, Selen und Schwefel verbindet sich es schon bei gewöhnlicher Temperatur; Kalium wird unter Wasserstoffentwickelung oxydirt. Schwefelsäure löst das Picamar ohne Zersetzung auf; von Salpetersäure aber wird dasselbe, unter Wärmeentwickelung, in eine rothbraune schmierige Masse verwandelt; Essig-

[1]) Schweigg. Journ. für Chem. u. Phys. Bd. LXVII, S. 274 u. Bd. LXVIII, S. 295 u. 351.

säure löst es sehr leicht auf, aus welcher Lösung es durch Wasser wieder gefällt wird. Da aus einer essigsauren Lösung von Kreosot letzteres durch Wasser nicht ausgeschieden wird, so lässt sich dieses Verhalten zur Trennung beider Körper benutzen. Mit Alkalien und Erden bildet das Picamar krystallisirbare, durch Wasser und Kohlensäure zersetzbare Verbindungen.

Picamar-Ammoniak wird erhalten in Form von farblosen Krystallen, wenn man die durch directe Einwirkung von Ammoniak auf Picamar erhaltene bröckelige Masse mit überschüssigem Ammoniak kocht.

Picamar-Baryt entsteht durch Fällen des Picamars mit Barytwasser.

Picamar-Kali, dessen Darstellung bereits erwähnt wurde, ist in Wasser nur wenig löslich, und wird durch Säuren zersetzt. Die Verbindung reagirt stark alkalisch.

Picamar-Kalk scheidet sich beim Vermischen von Picamar und Kalkwasser als eine strahlig-krystallinische Masse ab; es ist unlöslich in Wasser.

Picamar-Natron gleicht in seinen Eigenschaften und der Darstellung der Kaliverbindung und zeigt eine noch grössere Neigung zu krystallisiren. *Gr.*

Pichurimcampher. Nach Bonastre wird das Pichurimöl durch kalten Alkohol in ein stärker riechendes Eläopten und ein fast geruchloses Stearopten, das sich in weissen, glänzenden, glimmerartigen Blättchen abscheidet, getrennt. Müller fand einen solchen Campher nicht; dagegen krystallisirte aus dem bei der ersten Destillation des rohen Oeles erhaltenen dunkelblauen Oel farblose Laurostearinsäure, die in noch grösserer Menge durch Natron ausgezogen werden konnte; sollte diese oder vielleicht Laurostearin der von Bonastre beobachtete Campher gewesen seyn? *Ml*

Pichurimöl. Durch Destillation der Pichurimbohnen, *Fabae Pichurim minores* (von *Ocotea pichury minor*, *Martius*) mit Wasser wird, nach Bonastre, ein gelbliches ätherisches Oel gewonnen, welches im Geruch dem Lorbeeröl und Sassafrasöl ähnelt und einen scharfen brennenden Geschmack besitzt; durch Destillation mit Schwefelsäurezusatz, wodurch die Kleisterbildung vermieden und grössere Flüssigkeit des Retorteninhaltes erzielt wird, erhielt Müller[1]) 0,7 Proc. gelbgrünliches Oel von dem eigenthümlichen Geruch der Pichurimbohnen, wenig löslich in Brennspiritus, leicht löslich in Alkohol und Aether. Wenn es wiederholt der fractionirten Destillation unterworfen wird, lässt es sich in mehrere Oele von constantem Siedepunkt zerlegen.

1) Den Siedepunkt 150° C. hat ein farbloses leicht bewegliches Oel, das, zwischen den Fingern verrieben, einen durchdringend stechenden Geruch ähnlich den Blättern von *Teucrium Marum* verbreitet und aus 86,23 Proc. Kohlenstoff, 11,29 Proc. Wasserstoff und 2,48 Proc. Sauerstoff besteht. Es verwandelt sich ausnehmend leicht in ein farbloses, balsamisch riechendes Harz.

2) Den Siedepunkt 165° bis 170° C. besitzt ein wasserhelles Oel, dessen Dämpfe, in geringerer Menge der Luft beigemischt, orangenartig,

[1]) Journ. für prakt. Chem. Bd. LVIII, S. 463.

in grösserer Menge terpentinölähnlich riechen. Die procentische Zusammensetzung ist fast genau die des vorigen Oeles; da es durch geschmolzenes Chlorcalcium und Kalihydrat vollkommen getrocknet war, so ist es der Hauptsache nach als ein Kohlenwasserstoff von der Formel $C_5 H_4$ anzusehen, der eine theilweise Oxydation erlitten hat, vielleicht als $4 C_{10} H_8 + C_{10} H_7 O$, woraus man durch Destillation mit wasserfreier Phosphorsäure zweifelsohne einen Campher darstellen kann. In seinen Reactionen verhält es sich ganz ähnlich dem Terpentinöl.

3) Das zwischen 235° bis 240° C. siedende Oel hat eine gelblichgrüne Farbe, den eigenthümlichen Pichurimgeruch und grössere Consistenz als das vorige; seine Zusammensetzung ist 83,38 Proc. Kohlenstoff, 10,77 Proc. Wasserstoff, 5,85 Proc. Sauerstoff und kann ausgedrückt werden durch die empirische Formel $C_{38} H_{29} O_2$.

4) In grösserer Menge wird ein zwischen 260° C. bis 265° siedendes Oel erhalten von tiefdunkelblauer Farbe und schwachem Geruch; seine Zusammensetzung ist 86,09 Proc. Kohlenstoff, 11,10 Proc. Wasserstoff, 2,81 Proc. Sauerstoff, entsprechend der empirischen Formel $C_{38} H_{29} O$. Durch Einwirkung des Sonnenlichtes sowie durch oxydirende Substanzen verliert es die, im Dunkeln beständige, indigblaue Farbe, wird grünlichgelb und scheint in das vorhergehende Oel allmälich überzugehen. Ein Zusammenhang mit der in den Pichurimbohnen vorkommenden Laurostearinsäure konnte weder durch die Einwirkung von schmelzendem Kalihydrat, von übermangansaurem Kali, und von alkalischer Ferridcyankaliumlösung, noch durch die Oxydation vermittelst Salpetersäure, Chlorsäure oder Chromsäure aufgefunden werden; es erfolgte ausser der Entfärbung nur eine schwache Verharzung. Die Einwirkung doppelt schwefligsaurer Alkalien ist nicht untersucht.

Ml.

Pichurimtalgsäure, syn. mit **Laurostearinsäure**.

Picolin. Pikolin (von *Pix* Pech und *Oleum* Oel) [1], eine flüchtige organische Base, welche von Anderson 1846 zuerst aus dem Steinkohlentheer dargestellt wurde. Das Odorin von Unverdorben ist wahrscheinlich ein Gemenge von Picolin, Petinin und einer anderen für sich noch nicht rein dargestellten Base (Anderson); Gmelin nimmt das Odorin für unreines Picolin.

Das Picolin von Anderson hat die Formel $C_{12} H_7 N$, das ist die Zusammensetzung des Anilins, beide Basen sind aber nicht identisch, sondern nur isomer, sie zeigen in Hinsicht auf Bildung und Eigenschaften wesentliche Unterschiede.

Das Picolin ist ausser im Steinkohlentheer auch im Oel und zum Theil in der wässerigen Flüssigkeit enthalten, welche sich bei der trockenen Destillation von Knochen und anderen thierischen Theilen (*Oleum cornu cervi s. animale* und *Spiritus cornu cervi*) bildet (Anderson); es entsteht ferner bei der trockenen Destillation von Piperin,

[1]) Literatur: Transact. r. soc. Edinb. Vol. XVI.; Edinb. N. Philosoph. Journ. Vol. XLI, p. 146 et 291; Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. LX, S. 86; Bd. LXX, S. 38 u. 65; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XL, S. 124 u. Bd. XLV, S. 166; Pharm. Centralbl. 1846, S. 897 u. 1848, S. 778.

wenn dieses mit dem vierfachen Gewicht an Natron-Kalk bei 150° bis 160° destillirt wird (Wertheim).

Das Picolin lässt sich am vortheilhaftesten aus Knochenöl gewinnen, und zwar wird es in derselben Weise, welche bei Petinin (siehe d. Art.) ausführlich beschrieben ist, zuerst mit den anderen Basen gemengt, erhalten; nachdem bei der Rectification des Gemenges der öligen Basen, welche mit Kalihydrat von Wasser befreit sind, das Petinin zwischen 70° bis 100° C. übergegangen ist, destillirt zwischen 132° und 138° C. hauptsächlich Picolin, während bei 150° C. und darüber vorzugsweise Anilin kommt. Durch wiederholte fractionirte Destillation des zwischen 132° und 138° C. Uebergegangenen, bis der Siedepunkt constant 133° C. ist, wird reines Picolin erhalten (Anderson).

Zur Gewinnung von Picolin aus Steinkohlentheer wird dieser destillirt, und das zuerst übergehende Oel, welches Anilin und die übrigen Basen, dann Naphtalin und eine Substanz enthält, welche die Eigenschaft hat, an der Luft sich zu bräunen, mit etwas concentrirter Schwefelsäure gemischt und stark geschüttelt. Beim Stehen scheidet sich dann ein wenig gefärbtes Oel ab, und darunter ein schwarzes saures Magma. Dieses wird in Wasser gelöst, und das Filtrat mit Ammoniak gesättigt, wozu unreines Ammoniak, wie es durch Destillation aus Gaswasser erhalten wird, dienen kann. Bei dieser Sättigung scheidet sich nichts ab; wird die Flüssigkeit dann destillirt, so gehen die Basen mit den ersten Portionen Wasser über, und sondern sich in der Vorlage als eine ölige in dem Wasser zu Boden sinkende Schicht aus, welche dickflüssig, von dunkelbrauner Farbe und von scharfem unangenehmen Geruch ist; dieses Oel ist ein Gemenge von basischen Körpern, Picolin, Anilin, vielleicht Leukol mit Pyrrol und einem dicken, schweren, nicht basischem Oel.

Zur Trennung dieser Substanzen wird das ganze Destillat von Oel und Wasser nochmals vorsichtig rectificirt, bis etwa 3/4 des Oels übergegangen ist, wobei dann das indifferente Oel in der Retorte als weniger flüchtig zurückbleibt. Das Destillat wird mit verdünnter Schwefelsäure bis zur stark sauren Reaction übersättigt, und nochmals destillirt, wobei alles Pyrrol mit den Wasserdämpfen fortgeht, während die übrigen Basen in dem wässerigen Rückstand bleiben. Wird der letztere mit Kalihydrat übersättigt und destillirt, so finden sich die Basen theils in dem übergegangenen Wasser gelöst, theils darauf schwimmend. Aus dem wässerigen Destillat scheidet sich auf Zusatz von Kalihydrat eine weitere ölige Schicht ab; diese wird über geschmolzenem kaustischen Kali getrocknet, so lange dasselbe noch feucht wird, und dann rectificirt. Es wird als Destillat ein farbloses Oel erhalten; das zuerst Uebergehende ist reines Picolin, das spätere enthält neben Picolin noch Anilin; der Punkt, wann Anilin mit übergeht, zeigt sich sogleich durch die eintretende blaue Färbung, wenn man einen Tropfen des Destillats mit Chlorkalklösung zusammenbringt.

Um das Picolin ganz rein zu erhalten, wird das erste Anilin-freie Destillat nochmals über Kalihydrat getrocknet und destillirt, bis sein Siedepunkt constant bei 133° C. ist (Anderson).

Das Picolin ist ein farbloses, dünnflüssiges, leicht bewegliches Oel, von 0,955 specif. Gewicht bei 10° C.; es riecht durchdringend und etwas aromatisch, bei grosser Verdünnung ist der Geruch eigenthümlich ranzig, und hängt den Händen und Kleidern hartnäckig an. Das Oel

bleibt an der Luft farblos; es ist selbst bei — 18° C. flüssig, sein Siedepunkt ist unveränderlich bei 133°,3 C., es verflüchtigt sich aber schon bei gewöhnlicher Temperatur in grosser Menge. Es löst sich in allen Verhältnissen in Wasser, aber nicht in einer Lösung von reinem Alkali oder von einem Alkalisalz, und wird daher aus der wässerigen Lösung auf Zusatz von Kalihydrat oder einem Kalisalz sogleich abgeschieden. Auch in Alkohol, in Holzgeist oder Aether, in Aceton, in fetten und flüchtigen Oelen ist es leicht löslich. Das Picolin reagirt alkalisch, es bildet bei Annäherung eines mit einer flüchtigen Säure befeuchteten Glasstabes, wie Salzsäure, Nebel; es bläuet rothes Lackmuspapier, aber verändert nicht die Farbe von rothem Kohl.

Verschiedene Eigenschaften, sowie einzelne Reactionen unterscheiden das Picolin wesentlich von dem gleich zusammengesetzten Anilin; letzteres ist schwerer und weniger flüchtig, es hat ein specif. Gewicht von 1,02; siedet erst bei 182°C. Das Anilin giebt mit Chlorkalklösung die charakteristische violette Färbung; reines Picolin bleibt beim Zusammenbringen mit Chlorkalk farblos, enthält es Pyrrol, so wird es braun; Hollundermark und Fichtenholz werden durch Anilin gelb gefärbt, Picolin färbt es nicht, und ändert auch nicht die Farbe selbst einer concentrirten Lösung von Chromsäure, die durch Anilin gleich grün, blau oder schwarz wird.

Berzelius hält es für möglich, dass das Steinkohlentheeröl ursprünglich Anilin enthalte, und dass dieses durch die Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure zum Theil in einen isomeren Körper verwandelt sey, ähnlich wie Terpentinöl durch Schwefelsäure in isomere Oele umgesetzt wird.

Die Zersetzungsproducte des Picolins sind noch wenig untersucht.

Chlorgas wird von wasserfreiem Picolin leicht absorbirt, es bilden sich farblose Krystalle, die chlorwasserstoffsaures Picolin zu seyn scheinen; bald wird die Flüssigkeit dunkelbraun, und bei längerer Einwirkung scheidet sich ein Harz aus. Wird dieses, in Wasser vertheilt, noch mit Chlorgas behandelt und dann mit dem Wasser destillirt, so geht schon mit diesem eine krystallinische Substanz über; nachdem alles Wasser abdestillirt ist, erscheint noch ein anderer Körper, welcher im Geruch verschieden ist von der Bichlorophenylsäure, die sich bei Einwirkung von Chlor auf Anilin bildet. Bei fortgesetzter Destillation bleibt viel Kohle in der Retorte zurück.

Bromwasser zu Picolin gebracht, bringt augenblicklich einen starken röthlichen Niederschlag hervor, der in einigen Stunden sich in ein durchsichtiges röthliches Oel verwandelt, welches sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether löst; es hat keine basischen Eigenschaften; der nicht weiter untersuchte Körper ist vielleicht $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\Br\end{matrix}\right\}N$, ein dem Bromaniloid analoger Körper, welches auf gleiche Weise aus Anilin entsteht.

Salpetersäure von 1,5 specif. Gewicht löst das Picolin sogleich, aber ohne es zu färben; selbst in der Wärme entwickeln sich nur wenig rothe Dämpfe; nach längerer Einwirkung abgedampft, giebt die Flüssigkeit rhombische Krystalle, aus welcher Kali unverändertes Picolin abscheidet; die rothgefärbte Kalilösung scheint keine Pikrinsäure zu enthalten.

Das Picolin bildet mit den Säuren meistens neutrale, doch auch

einige saure Salze; dieselben sind krystallisirbar, leicht in Wasser löslich, einige selbst zerfliesslich, ihre wässerigen Lösungen schmecken bitter. Sie sind meistens auch in Alkohol leicht löslich. Zur Darstellung der Picolinsalze werden am besten die wässerigen Lösungen derselben bei 100° C. abgedampft. Bei Zusatz von Säure zu einer Lösung der Base in Aether scheiden die Salze sich häufig als Syrup ab.

Die Picolinsalze sind oft weniger leicht krystallisirbar als die Anilinsalze, sie verändern sich weniger leicht an der Luft, und werden dann braun, ohne vorher sich roth zu färben.

Chlorwasserstoffsaures Picolin. Eine neutrale Lösung von Picolin in verdünnter Salzsäure, im Wasserbade abgedampft, giebt beim Abkühlen der dickflüssigen Masse prismatische Krystalle, welche an der Luft zerfliessen. Bei höherer Temperatur sublimiren sie in durchsichtigen Krystallen.

Chlorwasserstoffsaures Picolin-Goldchlorid. Picolin fällt die wässerige Lösung von Goldchlorid, der gelbe Niederschlag ist in viel kochendem Wasser löslich, und krystallisirt beim Erkalten der Lösung in gelben zarten Nadeln.

Chlorwasserstoffsaures Picolin-Platinchlorid: $C_{12}H_7N$, $HCl + PtCl_2$. Das Salz bildet sich leicht, wenn eine Platinchloridlösung mit Salzsäure und Picolin versetzt wird; es scheidet sich aus concentrirten Lösungen sogleich, aus verdünnteren Lösungen erst nach einiger Zeit ab; der Niederschlag wird durch Umkrystallisiren aus einer heissen mit Salzsäure versetzten Platinchloridlösung, und Abwaschen mit Weingeist und Aether gereinigt. Das Salz krystallisirt leicht in langen pomeranzengelben Nadeln, es ist in etwa 4 Thln. kochendem Wasser löslich, und löst sich auch leicht in Weingeist.

Quecksilberchlorid-Picolin: $C_{12}H_7N + 2HgCl$, vielleicht $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_6\\Hg\end{matrix}\right\}N$, $HCl + HgCl$. Diese dem weissen Quecksilberpräcipitat ähnliche Verbindung scheidet sich als ein weisser käsiger Niederschlag ab, wenn eine concentrirte Lösung von Quecksilberchlorid mit Picolin versetzt wird; bei Anwendung einer verdünnten Lösung entstehen erst nach einiger Zeit silberglänzende, strahlenförmige Nadeln.

Das Salz ist wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich; siedender Alkohol löst es ziemlich leicht, beim Erkalten der Lösung krystallisirt es in prismatischen, zuweilen in federartigen Krystallen; in Salzsäure löst es sich, dabei bildet sich wahrscheinlich salzsaures Picolin-Quecksilberchlorid.

Die Verbindung verliert schon in warmer Luft, und ebenso beim Kochen mit Wasser Picolin.

Oxalsaures Picolin. Zur Darstellung dieser Verbindung wird gelöste Oxalsäure mit Picolin im Ueberschuss versetzt, und die Lösung über gebrannten Kalk verdunsten lassen. Es bilden sich zuerst in der Lösung kurze strahlenförmige Prismen; beim weiteren Verdampfen erstarrt die ganze Masse.

Das Salz ist sehr leicht in Wasser wie in Alkohol löslich; bei 100° schmilzt es, verliert dabei aber reichliche Dämpfe von Picolin; beim Erkalten der sauren Flüssigkeit scheiden sich nadelförmige Krystalle ab, wahrscheinlich von einem sauren Picolinsalz.

Salpetersaures Picolin. Eine Lösung von Picolin in verdünn-

ter Salpetersäure, bei gelinder Wärme abgedampft, hinterlässt das Salz als eine krystallinische weisse Masse, welche bei höherer Temperatur in federförmigen Krystallen sublimirt.

Schwefelsaures Picolin: $C_{12}H_7N, HO . SO_3 + HO . SO_3$. Dieses saure Salz wird erhalten, wenn man mit Picolin übersättigte verdünnte Schwefelsäure im Wasserbade abdampft, wobei viel Picolin fortgeht. Die heisse dickölige Flüssigkeit erstarrt zu einer zähen Masse von farblosen durchsichtigen Krystallen. Sie sind sehr leicht in Wasser löslich, und zerfliessen sogar an der Luft; die anfangs farblose Lösung bräunt sich bei längerem Stehen. Das Salz löst sich leicht in Alkohol, eine siedend gesättigte Lösung scheidet beim Erkalten jedoch keine Krystalle ab. *Fe.*

Pigotit, mudesigsaure Thonerde, nennt Johnston ein von ihm und Pigot 1840 gefundene Substanz, welche die Wände einzelner Granithöhlen in Cornwall überkleidet. Diese Substanz enthält eine an Thonerde gebundene organische Säure, die Johnston mudesige Säure (s. d. A. Bd. V. S. 406) nennt.

Die Pigotit genannte Substanz ist braun, sie giebt beim Zerreiben ein gelbliches Pulver, ist unlöslich in Wasser und Alkohol; beim Trocknen verliert sie Wasser (27 Proc., nach Johnston 17 Aeq. entsprechend); bei höherer Temperatur zersetzt sie sich und giebt empyreumatische Producte, indem Thonerde mit Kohle gemengt zurückbleibt.

Die organische mit der Thonerde verbundene Substanz soll aus den Ueberresten der auf den Moorgründen gewachsenen, abgestorbenen Pflanzen entstanden seyn, und indem sie mit dem Wasser durch den Granit der Höhlen hindurchsickerte, die Thonerde des zersetzten Feldspaths aufgelöst haben.

Apjohn[1]) hat nun kürzlich eine Substanz aus Wicklow in Irland untersucht, in welcher auch Thonerde mit einer organischen Säure verbunden enthalten ist, und die er für identisch mit dem Pigotit von Johnston hält. *Fe.*

Pikraminsäure. Ein Zersetzungsproduct der Trinitrophenylsäure durch Einwirkung von Schwefelammonium (s. d. unter Abkömmlinge der Phenylsäure, S. 223). *Fe.*

Pikramyl von Berzelius, syn. mit Stilben oder Stilbylwasserstoff (s. Supplem. S. 530).

Pikramyloxyd; Stilbenoxyd, syn. mit Benzoylwasserstoff (s. Supplemt. S. 523).

Pikranalcim (von πικρός, bitter, in Bezug auf seinen Bittererde-Gehalt) hat Bechi ein in der Krystallform des Analcim auftretendes Mineral benannt, welches er zusammengesetzt fand aus 59,11 Kieselerde, 22,08 Thonerde, 10,13 Talkerde, 0,45 Natron, 0,01 Kali und 7,67 Wasser. Dies giebt ein Sauerstoff-Verhältniss von $SiO_3 : Al_2O_3 : RO : HO = 30,71 : 10,32 : 4,18 : 6,82$, ent-

---

[1]) Chem. Gazett. 1852, p. 378; Jahresber. von Liebig und Kopp, 1852, S. 903.

sprechend der Proportion 27 : 9 : 4 : 6, wie folgende Vergleichung zeigt:

SiO_3	Al_2O_3	RO	HO	
30,71 :	10,32 :	4,18 :	6,82	gefundenes Sauerstoff-Verhältniss [1])
30,71 :	10,23 :	4,54 :	6,82	berechnet nach der Proportion 27 : 9 : 4 : 6.

Das Sauerstoff-Verhältniss 27 : 9 : 4 : 6 entspricht aber der Atomen-Proportion 27 : 9 : 12 : 18 = 9 : 3 : 4 : 6. Nach der älteren Theorie lässt sich hieraus keine wahrscheinliche Formel bilden. Setzt man dagegen 6 HO = 2 (HO) isomorph mit 2 MgO, so resultirt die Atomen-Proportion $SiO_3 : Al_2O_3 : (RO) = 9 : 3 : 6 = 3 : 1 : 2$, entsprechend dem Formel-Schema

$$2[(RO) . SiO_3] + Al_2O_3 . SiO_3.$$

Der Pikranalcim kommt in Höhlungen des Gabbro von Toscana vor. Von röthlichweisser Farbe. Spaltbar hexaëdrisch, wie Analcim und Leucit, mit welchen auch seine äussere Form übereinstimmt. Specif. Gewicht = 3,257. Dieses interessante Mineral giebt uns ein Beispiel von einem Magnesia-Zeolith (s. Zeolithe). *Th. S.*

Pikranissäure nannte Cahours das Zersetzungsproduct des Trinitranisols durch kaustisches Kali, welches er nur für isomer, nicht für identisch mit der Trinitrophenylsäure hielt, weil sich einige Abweichungen in Form, Schmelzpunkt und Löslichkeit der Säure und in einzelnen Eigenschaften einiger Salze zeigen. Da das Anisol phenylsaures Methyloxyd ist, so kann man wohl die Pikranissäure mit der Trinitrophenylsäure als identisch annehmen (vergl. Trinitrophenylsäure bei Phenylsäure. *Fe.*

Pikrerythrin, syn. mit Pikroerythrin.

Pikrin nennt Radig eine bittere Substanz, welche er aus den Blättern von *Digitalis purpurea* darstellte. Eine Auflösung des wässerigen Extracts wurde mit Aether geschüttelt, der Aether abdestillirt, wobei sich Chlorophyll ausschied, und die zurückbleibende Flüssigkeit mit Bleioxyd digerirt, dann zur Trockne gebracht und der Rückstand wieder mit Aether digerirt. Beim freiwilligen Verdunsten des Aethers schied sich eine gelbbraune, extractartige, hin und wieder krystallinische Masse ab. Sie schmeckte stark bitter, war in Wasser, Alkohol und Aether löslich und wurde aus der wässerigen Lösung durch Quecksilberchlorid, Ferrocyankalium und essigsaures Blei, aber durch kohlensaures Kali und schwefelsaures Kupferoxyd nicht gefällt. *Wp.*

Pikrinsäure
Pikrinsalpetersäure } syn. mit Trinitrophenylsäure s. Phenylsäure.

Pikroerythrin; Erypikrin; Erythrinbitter (vergl. Bd. II.

[1]) Das Sauerstoff-Verhältniss des Analcims nach H. Rose's Analyse ist:

$$SiO_3 : Al_2O_3 : NaO : HO = 28,97 : 10,29 : 3,51 : 7,59$$

also im Ganzen nicht sehr beträchtlich von dem des Pikranalcims verschieden, dennoch aber abweichend genug, um auf keine übereinstimmende Zusammensetzung schliessen zu lassen.

S. 966). Das Erythrinbitter ist in neuerer Zeit von Stenhouse[1]) genauer untersucht. Die erhaltenen Resultate weichen zum Theil von den früher mitgetheilten wesentlich ab; Schunck[2]) und Strecker[3]) haben Ansichten über seine Entstehung und Zerlegung mitgetheilt.

Schunck hatte früher (s. Bd. II, S. 967) die Zusammensetzung des Pikroerythrins zu $C_{34}H_{24}O_{20}$ angegeben; Stenhouse nahm dafür die Formel $C_{34}H_{23}O_{20}$ an; Strecker, und jetzt auch Schunck, nehmen die Formel $C_{24}H_{16}O_{14}$ (52,9 Kohlenstoff, 5,9 Wasserstoff) als die richtigere und diese passt auch recht gut zu den Resultaten von Stenhouse (53,1 Kohlenstoff, 6,0 Waserstoff), wie von Schunck (52,9 Kohlenstoff, 6,2 Wasserstoff).

Die Bildung des Pikroerythrins, bei welcher gleichzeitig immer Kohlensäure entsteht, lässt sich so erklären, dass die Erythrinsäure unter Aufnahme von Wasser zerfällt in Kohlensäure, Orcin und Pikroerythrin:

$$\underbrace{2\,C_{20}H_{11}O_{10}}_{\text{Erythrinsäure}} + 2\,HO = 2\,CO_2 + \underbrace{C_{14}H_8O_4}_{\text{Orcin}} + \underbrace{C_{24}H_{16}O_{14}}_{\text{Pikroerythrin}}.$$

Schunck nimmt an, wie früher (Bd. IV, S. 788) erwähnt, dass die Erythrinsäure vielleicht Pikroerythrin als Paarling enthalte und daher beim Kochen mit Wasser unter Aufnahme der Elemente desselben einfach zerfalle:

$$\underbrace{C_{42}H_{23}O_{21}}_{\text{Erythrinsäure nach Schunck}} + HO = \underbrace{C_{24}H_{16}O_{14}}_{\text{Pikroerythrin}} + \underbrace{C_{18}H_8O_8}_{\text{Lecanorsäure}}.$$

Diese letztere zerfalle dann erst bei weiterem Kochen in Orcin und Kohlensäure.

Um reines Pikroerythrin darzustellen, wird Erythrinsäure mit Kalk oder Baryt neutralisirt, die wässerige Lösung gekocht, mit Salzsäure versetzt, und das Filtrat ziemlich weit im Wasserbade eingedampft. Bei längerem Stehen der Flüssigkeit an einem kalten Orte krystallisirt das unreine Erythrinbitter in einigen Tagen in gelblichen Krystallen aus. Diese werden mit wenig kaltem Wasser abgewaschen, dann wiederum in Wasser mit Zusatz von etwas Thierkohle gelöst und einige Mal umkrystallisirt (Stenhouse).

Das reine Pikroerythrin krystallisirt in kleinen farblosen, haufenförmig vereinigten Nadeln. Es bildet, nach Stenhouse, weder mit Bleioxyd, noch mit Baryt constant zusammengesetzte Verbindungen. Seine ammoniakalische Lösung färbt sich an der Luft roth; bei Zusatz von Chlorkalklösung wird es in wässeriger Lösung blutroth gefärbt wie Erythrinsäure.

Pikroerythrin wird beim längeren Kochen mit Wasser nur sehr allmälig zersetzt, unter Bildung von Orcin; schneller erfolgt die Zersetzung, wenn es mit einem Ueberschuss von Kalk oder Baryt gekocht wird. Es bildet sich hier neben Orcin und Kohlensäure ein neuer Kör-

---

[1]) Stenhouse, Annal. d. Chem. u. Pharm. LXVIII, S. 76. — Philosoph. Magaz. [3] XXXII, p. 300. — Journ. f. prakt. Chem. XLV, S. 180. — Pharm. Centralbl. 1848, S. 316. — Jahresber. von Liebig u. Kopp 1847 u. 1848, S. 754. — [2]) Strecker, Annal. d. Chem. u. Pharm. LXVIII, S. 111. — Jahresber. v. Liebig u. Kopp, 1847 u. 1848, S. 763. — [3]) Schunck, Philosoph. Magaz. [3] XXXIII, p. 249. — Journ. f. prakt. Chem. XLVI, S. 18. — Jahresber. v. Liebig u. Kopp, 1847 u. 1848, S. 764.

per, das Erythroglucin (Erythromannit oder Pseudo-Orcin), welcher Körper von Stenhouse entdeckt ist; er giebt ihm die Formel $C_{10}H_{13}O_{10}$; einfacher erscheint die Formel $C_8H_{10}O_8$, welche Strecker vorschlägt; diese letztere erfordert 39,3 Kohlenstoff und 8,2 Wasserstoff. Stenhouse berechnet ($C_{10}H_{13}O_{10}$) 39,2 Kohlenstoff und 8,5 Wasserstoff und fand im Mittel 39,4 Kohlenstoff und 8,4 Wasserstoff.

Die Bildung ergiebt sich nach der Formel von Strecker einfach in folgender Weise:

$$\underbrace{C_{24}H_{16}O_{14}}_{\text{Pikroerythrin}} + 2\,HO = \underbrace{C_{14}H_8O_4}_{\text{Orcin}} + \underbrace{C_8H_{10}O_8}_{\text{Erythroglucin.}} + 2\,CO_2.$$

Zur Darstellung von Erythroglucin kann Erythrinsäure oder Pikroerythrin verwendet werden; am einfachsten ist es, den rohen Kalkauszug der Angolaflechte, *Roccella Montagnei* (s. Bd. V., S. 744), anzuwenden und ihn einige Stunden in einer offenen Schale zu kochen, wobei er zugleich auf etwa $^1/_3$ oder $^1/_4$ seines Volums eingedampft wird; nach dem Erkalten wird die Masse mit Kohlensäuregas neutralisirt, die vom kohlensauren Kalk abfiltrirte Flüssigkeit eingedampft, und der erhaltene Syrup, welcher Erythroglucin und Orcin nebst Harz und Farbstoff enthält, mit absolutem Alkohol oder Aether einige Tage hingestellt und öfterer geschüttelt, wobei Orcin gelöst wird, das Erythroglucin aber zurückbleibt. Nach einigen Tagen setzt es sich aus der Flüssigkeit in kleinen glänzenden Krystallen ab; diese werden auf einem Trichter nach dem Abfliessen der Mutterlauge, mit wenig kaltem Alkohol abgewaschen und dann einige Male aus kochendem Alkohol oder aus Wasser krystallisirt. Besonders aus wässeriger Lösung scheidet das Erythroglucin sich in grossen, oft zolllangen Krystallen vom schönsten Diamantglanz ab, welche dem quadratischen Systeme angehören.

Das Erythroglucin ist in Wasser und in heissem Alkohol löslich, von Aether wird es nicht gelöst; seine Lösung schmeckt süss, ist aber nicht gährungsfähig; der Aehnlichkeit mit Orcin wegen nannte Stenhouse es zuerst Pseudo-Orcin. Die Lösung reagirt neutral. Beim Erhitzen bis 100°C. erleidet das Erythroglucin keine Gewichtsveränderung, auch nicht im luftleeren Raume; bei höherer Temperatur giebt es einen Geruch wie gebrannter Zucker; auf Platinblech lässt es sich entzünden und brennt mit blauer Flamme.

Das Erythroglucin wird weder durch Brom, noch durch kalte Salpetersäure angegriffen; kochende Salpetersäure zersetzt es und bildet Oxalsäure; concentrirte Schwefelsäure färbt es erst beim Erhitzen. Wässerige reine und kohlensaure Alkalien, sowie Chlorkalk verändern es nicht. Seine wässerige Lösung wird weder durch Bleisalze, noch durch Silberoxyd- oder Kupferoxydsalze gefällt, auch nicht bei Zusatz von Ammoniak. *Fe.*

Pikroglycion s. Bittersüss.

Pikrolichenin, syn. mit Flechtenbitter.

Pikrolith, ein zur Serpentin-Familie gehöriges Mineral. Man sehe den Artikel Serpentin. *Th. S.*

Pikromel, syn. mit Gallensüss.

Pikrophyll, ein zur Serpentin-Familie gehöriges Mineral. Man sehe den Artikel Serpentin. *Th. S.*

Pikrosmin, ein wasserhaltiges Talksilicat, nach Magnus Analyse bestehend aus 54,886 Kieselerde, 33,348 Talkerde, 0,793 Thonerde, 1,399 Eisenoxyd, 0,420 Manganoxydul und 7,301 Wasser. Der 1,853 betragende Verlust, sowie die Ungewissheit hinsichtlich der Oxydationsstufe des Eisens machen die Ableitung einer Formel unsicher. Jedenfalls hat es grössere Wahrscheinlichkeit, dass das Eisen als Oxyd, als dass es als Oxydul vorhanden sey, wie denn auch das — nach einer älteren Methode abgeschiedene — Eisenoxyd talkerdehaltig gewesen seyn dürfte. Berücksichtigt man dies, so ergiebt sich ein Sauerstoff-Verhältniss von

$$[SiO_3] : RO : HO = 28{,}74 : 13{,}71 : 6{,}49 \quad \ldots\ldots (I)$$

woraus man die Formel $2(3RO \,.\, 2SiO_3) + 3HO$ abgeleitet hat, welche eine Sauerstoff-Proportion

$$= 28{,}74 : 14{,}37 : 7{,}19 \quad \ldots\ldots (II)$$

verlangt. Bei der Annahme einer polymer-isomorphen Substitution von MgO durch 3HO bietet sich die Formel $3(RO) \,.\, 2[SiO_3] + 2(RO) \,.\, [SiO_3]$ mit dem Index[1] a + 2b, entsprechend dem Sauerstoff-Verhältnisse

$$= 28{,}74 : 13{,}84 : 6{,}39 \quad \ldots\ldots (III)$$

welches sich dem durch die Analyse gefundenen (I) entschieden näher anschliesst, als das nach der anderen Formel berechnete (II). Jener bei der Analyse stattgefundene Verlust aber erlaubt nicht, hieraus einen sicheren Schluss zu ziehen. — Der Pikrosmin hat eine grüne Farbe von verschiedenen Nuancen, ist kantendurchscheinend bis undurchsichtig, hat kaum die Härte des Kalkspaths und ein specif. Gew. = 2,5 — 2,7. Nach seinen Spaltungsverhältnissen zu urtheilen, ist er von rhombischer Form, mit einem Hauptprisma von 126° 52′. Findet sich, nebst manchen anderen wasserhaltigen Talksilicaten, in einer Magneteisensteingrube zu Engelsburg bei Presnitz in Böhmen. *Th. S.*

Pikrothomsonit, ein dem Thomsonit verwandter, durch seinen Magnesiagehalt ausgezeichneter Zeolith. *Th. S.*

Pikrotoxin. Syn. Cocculin, Pfeilgift, ist der giftige Stoff in den Kockelskörnern oder den Samen von *Menispermum* (*Anamista*) *Cocculus*. Es wurde 1812 von Boullay entdeckt und von ihm, Cacaseca, Pellétier, Couërbe u. A. untersucht. Formel: $C_{12}H_7O_5$ (Pellétier und Couërbe); $C_{12}H_6O_4$ (Oppermann).

Das Pikrotoxin findet sich in den Kockelskörnern, aber nur in den weichen Kernen, nicht in den Schalen. Man erhält dasselbe bei der Darstellung des Menispermins aus den ganzen Körnern, oder man zerkleinert die von den Schalen befreiten Körner, presst das fette Oel möglichst vollständig aus und zieht den Rückstand mit Alkohol aus. Hierauf wird der Alkohol von dem Extracte abdestillirt, die rückständige Flüssigkeit, nach Zusatz einer gehörigen Menge Kohlenpulvers, zur Trockne verdampft, die gepulverte Masse mit Aether ausgezogen und dieses Extract zur Krystallisation verdunstet. Um die Krystalle von dem noch anhängenden Fette zu befreien, werden sie zwischen

[1]) Der Paramorphismus und seine Bedeutung in der Chemie u. s. w., S. 94.

Fliesspapier gepresst. Durch Umkrystallisiren erhält man das Pikrotoxin rein.

Es schiesst in weissen, krystallinischen Rinden, oder in einzelnen, glänzenden Nadeln an, ist geruchlos, schmeckt aber unerträglich bitter. An der Luft verändert sich dasselbe nicht, schmilzt in der Hitze und zersetzt sich in höherer Temperatur, löst sich in 150 Thln. kaltem und 25 Thln. kochendem Wasser, in 10 Thln. kaltem und gleichen Theilen kochendem Alkohol, sowie in $2^1/_2$ Thln. Aether. Auch in Alkalien löst es sich leicht, in Säuren ebenfalls und leichter als in Wasser, ohne sich jedoch damit zu verbinden. Die Lösungen in Wasser, Alkohol und Aether reagiren neutral. *Gr.*

Pikrotoxinsäure nennen Pellétier und Couërbe das Pikritoxin, weil es sich mit Bleioxyd verbindet. Diese Verbindung ist löslich, wird aber schon durch Kohlensäure zersetzt. *Gr.*

Pikroxanth, syn. mit Myroxanth.

Pikryl oder Kripin, ein Product, welches erhalten wird, wenn die weingeistige Lösung von reinem oder unreinem Bittermandelöl mit Schwefelammonium behandelt und die rohen getrockneten Schwefelverbindungen der trockenen Destillation unterworfen werden (s. Supplemt. S. 531). *Fe.*

Pilzsäure, Schwammsäure, *Acidum fungicum*, ist von Braconnot entdeckt[1]). Sie findet sich in mehreren Pilzen, theils frei, wie in *Peziza nigra*, theils an Kali gebunden, wie in *Hydnum hybridum*, *H. repandum*, *Boletus juglandis*, *B. pseudo-igniarius*, *Merulius Cantharellus*, *Phallus impudicus* u. s. w. Ihre Zusammensetzung ist noch nicht bekannt.

Man erhält die Pilzsäure, nach Braconnot, aus *Boletus juglandis* auf folgende Art: der Pilz wird zerstossen und ausgepresst; darnach erhitzt man den Saft und filtrirt von dem sich ausscheidenden Eiweiss ab. Nachdem er bis zur Syrupsdicke abgedampft worden, fügt man Alkohol hinzu, welcher eine braune Masse zurücklässt, die zum Theil aus pilzsaurem Kali besteht. Diese wird in Wasser gelöst und mit salpetersaurem Blei gefällt. Den Niederschlag, aus unreinem pilzsaurem Bleioxyd bestehend, zersetzt man mit verdünnter Schwefelsäure und sättigt die abgeschiedene Pilzsäure mit Ammoniak. Durch Umkrystallisiren sucht man das Ammoniaksalz rein zu erhalten. Wenn es vollkommen farblos ist, so schlägt man daraus die Säure mit essigsaurem Bleioxyd nieder und zersetzt den Niederschlag entweder mit verdünnter Schwefelsäure oder mit Schwefelwasserstoff. Die filtrirte saure Flüssigkeit wird zur Syrupsconsistenz abgedampft. Nach Riegel thut man besser, die unreine Pilzsäure mit kohlensaurem Natron zu sättigen, abzudampfen und das pilzsaure Natron so lange mit Alkohol zu behandeln, bis dieser sich nicht mehr färbt. Das zurückbleibende reine Salz wird dann in Wasser gelöst, mit essigsaurem Blei gefällt und überhaupt verfahren, wie schon angegeben.

Die Pilzsäure ist eine farblose, scharf sauer schmeckende Flüssigkeit, die sich nicht krystallisiren lässt und nach dem Eintrocknen wieder zerfliesst.

---

[1]) Annal. de Chim., 1810, LXXIX, p. 293, LXXXVII, p. 242.

Pilzsaures Ammoniak bildet sauer schmeckende, grosse sechsseitige Säulen, ist in 2 Thln. kaltem Wasser löslich.

Pilzsaurer Baryt ist unkrystallisirbar, trocknet zu einer Haut ein, löst sich in 15 Thln. kaltem Wasser.

Pilzsaures Bleioxyd wird aus essigsaurem Blei sowohl durch freie Pilzsäure als durch pilzsaures Kali als käsiger Niederschlag gefällt, welcher sich in Essigsäure leicht auflöst.

Pilzsaures Kali, unkrystallisirbar, leicht löslich in Wasser. Ebenso das Natronsalz.

Pilzsaurer Kalk lässt sich durch Fällung von Chlorcalcium mit pilzsaurem Kali nicht darstellen. Durch Abdampfen einer Lösung von Kalk in Pilzsäure erhält man kleine Krystalle, welche vierseitige Säulen zu seyn scheinen und wenigstens 80 Thle. Wasser zur Auflösung bedürfen. Sie schwellen im Feuer zu einem Schwamm von kohlensaurem Kalk auf.

Pilzsaures Manganoxydul ist unkrystallisirbar. — Pilzsaures Silberoxyd wird aus salpetersaurem mit pilzsaurem Kali, nicht aber mit freier Pilzsäure gefällt. — Pilzsaure Talkerde bildet körnige Krystalle, welche im Wasser ziemlich leicht löslich sind und im Feuer sich nur wenig aufblähen. — Pilzsaure Thonerde ist unkrystallisirbar. — Pilzsaures Zinkoxyd krystallisirt in Parallelepipeden; ist im Wasser ziemlich löslich, im Feuer ohne Aufblähen zersetzbar. *Wp.*

Pilzstoff s. Fungin.

Pilzzucker, Schwammzucker, hat Braconnot eine in vielen Pilzen gefundene Zuckerart genannt, welche später von Liebig und Pelouze als identisch mit Mannit erkannt wurde. *Wp.*

Pimaron, von Laurent entdeckt, ein Zersetzungsproduct der sogenannten Pimarsäure durch trockene Destillation (s. Pimarsäure). *Fe.*

Pimarsäure. Pimarinsäure[1]). Eine krystallisirbare Harzsäure, welche sich im Harz von *Pinus maritima* findet, sie ist 1839 von Laurent zuerst dargestellt und hat ihren Namen nach ihrem Vorkommen erhalten; ihre Zusammensetzung ist $C_{40}H_{30}O_4$, oder wahrscheinlich $HO . C_{40}H_{29}O_3$; dieses Harz hat also dieselbe Zusammensetzung wie die Sylvinsäure, nach Laurent unterscheidet sie sich jedoch von dieser durch die Krystallform; da die Form der Krystalle bei beiden Harzen nicht sehr deutlich ist, so ist nicht unwahrscheinlich, dass Pimarsäure und Sylvinsäure wirklich identisch, nicht nur isomer sind.

In den Sandebenen von Bordeaux wird durch Einschnitte in den Stamm der *Pinus maritima* ein Terpentin erhalten, welches an der Luft zu einem gelblichweissen, weichen, etwas körnigem Harz austrocknet, das unter dem Namen Galipot in den Handel kommt. Dieses Harz bildet eine körnige Masse von unreiner Pimarsäure. Um sie zu reinigen, werden die reinsten härtesten Stücke ausgesucht, in erbsengrosse

[1]) Annal. de chimie et de physique [3] XXII, p. 459. — Annal. d. Chem. u. Pharm. LXVIII, S. 335 u. 338. — Pharm. Centralbl. 1848, S. 305. — Jahresber. v. Liebig u. Kopp. 1847 u. 1848, S. 572.

Stückchen zerbrochen, mit einem kalten Gemenge von 6 Thln. Weingeist und 1 Thl. Aether übergossen und wiederholt damit ausgewaschen, um das eingemengte weiche Harz zu entfernen. Der Rückstand wird in kochendem Weingeist gelöst; beim ruhigen Stehenlassen der Lösung während zwei oder drei Tagen setzt sich allmälig das krystallinische Harz zu Boden; die rückständige Flüssigkeit wird abgegossen, das feste Harz mit kaltem Alkohol abgewaschen und nochmals aus kochendem Alkohol krystallisirt, aus welcher Lösung es dann beim freiwilligen Verdunsten rein erhalten wird. Aus der alkoholischen Mutterlauge setzt sich beim längeren Stehen noch mehr Pimarsäure als ein unter dem Mikroskop krystallinisch erscheinendes Pulver ab.

Die Pimarsäure bildet undeutliche krystallinische Massen; um mikroskopische Krystalle zu erhalten, welche Rechtecke oder Prismen mit rectangulärer Basis sind, zum Theil an den Ecken schwach abgestumpft, bringt man auf eine Glasplatte, in der eine schwache Vertiefung angebracht ist, die weingeistige Lösung des Harzes und bedeckt diese mit einer anderen Glasplatte; bringt man das Ganze nach einiger Zeit unter das Mikroskop, so lässt sich deutlich die Krystallbildung verfolgen.

Die Pimarsäure ist in 10 Thln. Alkohol bei 18⁰ C. löslich; von siedendem Alkohol bedarf sie nur ihr gleiches Gewicht; beim Vermischen der weingeistigen Lösung mit Wasser wird sie als flockiger Niederschlag abgeschieden, der nach dem Trocknen an der Luft pulverig und nicht klebend ist. Dies Harz ist sehr leicht in Aether löslich.

Lässt man die krystallisirte Pimarsäure in einer verschlossenen Flasche längere Zeit stehen, so wird sie undurchsichtig, gelb und brüchig, und bildet dann eine amorphe Masse, welche Laurent amorphe Pimarsäure nennt; sie ist vielleicht identisch mit Pininsäure. Bei dieser Umänderung hat die Zusammensetzung keine Veränderung erlitten; die amorphe Säure ist auch noch $C_{40}H_{30}O_4$; wird sie in Weingeist gelöst, so bleibt beim Verdunsten an der Luft ein zäher, gelber, nicht krystallisirbarer Syrup. Die amorphe Säure ist schmelzbar, erleidet hierbei keinen Gewichtsverlust, aber löst sich nachher schon in gleichen Theilen Weingeist, aus welcher Lösung sich in kurzer Zeit krystallinische Blättchen abscheiden, die sich nur schwer wieder in Weingeist lösen; diese Blättchen scheinen regenerirte gewöhnliche Pimarsäure zu seyn.

Bei 125⁰ C. schmilzt die Pimarsäure, und bleibt hernach noch weit unterhalb des Schmelzpunktes weich, bei 90⁰ C. ist sie noch dick, bei 80⁰ C. noch klebrig und erst bei 68⁰ C. wird sie wieder hart. Werden etwa 10 Gramm Säure geschmolzen, so wird sie beim Erkalten zum Theil wieder krystallinisch und es bildet sich eine körnige Masse.

Wird eine kleine Menge Pimarsäure (1 bis 2 Grm.) in einer Platinschale vorsichtig, aber rasch geschmolzen, so bildet sie, ohne erheblichen Gewichtsverlust, eine farblose, durchsichtige, dem Bergkrystall ähnliche Masse, welche beim Reiben mit dem gleichen Gewichtstheil Alkohol sich vollständig löst; aus dieser Lösung scheiden sich beim Stehen bald kleine elliptische Krystalle aus, welche sich, wenn sie einmal gebildet sind, selbst in 3 bis 4 Thln. Alkohol nicht mehr leicht lösen. Diese Krystalle sind vielleicht wieder gewöhnliche Pimarsäure.

Wird Pimarsäure in einer Retorte, am besten im luftleeren Raume destillirt, so geht eine Flüssigkeit über, welche in der Vorlage bald erstarrt; das Destillat enthält einen neutralen Körper, von Laurent

Pimaron genannt, und eine Harzsäure, von Laurent als Pyromarsäure bezeichnet. Zur Darstellung des Pimarons müssen 10 bis 12 Pfund Harz in einer Retorte bei gewöhnlichem Luftdruck destillirt werden; das Destillat wird mit Kali verseift, die Seife getrocknet und dann mit Aether geschüttelt; der nach dem Abdestilliren der klaren ätherischen Lösung bleibende Rückstand wird mit Wasser abgewaschen, dann nochmals mit Kali wenig behandelt, wieder mit Wasser abgewaschen und getrocknet. Das so erhaltene Pimaron soll die Zusammensetzung $C_{40}H_{28}O_2$ haben; es enthält demnach die Elemente von Pimarsäure ($C_{40}H_{30}O_4$) minus 2 Aeq. Wasser. Das Pimaron ist ein Oel von der Beschaffenheit der fetten Oele; es ist löslich in Weingeist und in Aether; wenn es in geringer Menge der Luft längere Zeit ausgesetzt bleibt, so wird es fest und bildet dann eine in Kali lösliche Säure; es hat hierbei wahrscheinlich Sauerstoff aus der Luft aufgenommen. Die mit dem Pimaron überdestillirende Harzsäure, welche durch Zersetzung der Kaliseife erhalten wird, hat die Zusammensetzung der Pimarsäure, $C_{40}H_{30}O_4$, sie ist farblos, sie löst sich in 8 bis 10 Thln. Alkohol und krystallisirt aus der Lösung in Tafeln oder dreiseitigen Lamellen; sie löst sich leicht in Aether und schmilzt bei 125°C. Die Uebereinstimmung in der Zusammensetzung und den meisten Eigenschaften liess vermuthen, dass diese Pyromarsäure mit der Pimarsäure identisch sey; doch unterscheiden beide sich, nach Laurent, durch die Krystallform der Säure selbst und dadurch, dass in der kochenden weingeistigen Lösung der Pyromarsäure bei Zusatz von in Weingeist gelöstem essigsaurem Bleioxyd nicht sogleich eine Fällung entsteht, nach einiger Zeit aber in Nadeln krystallisirendes pyromarsaures Bleioxyd sich abscheidet; unter ähnlichen Umständen bildet die Pimarsäure dagegen ein amorphes, weisses, leicht schmelzbares Salz. Nach neueren Untersuchungen von Laurent soll die Pyromarsäure mit der Sylvinsäure identisch seyn.

Concentrirte Schwefelsäure löst die Pimarsäure bei gewöhnlicher Temperatur ohne Entwickelung von schwefliger Säure; aus der braunrothen Lösung scheidet Wasser grauröthliche Flocken, welche die Zusammensetzung $C_{40}H_{31}O_5$ haben sollen, das sind die Elemente von Pimarsäure ($C_{40}H_{30}O_4$) + 1 Aeq. Wasser.

Durch Kochen mit Salpetersäure wird die Pimarsäure zersetzt; wird das Harz nur einige Minuten mit der Säure gekocht, so bildet sich eine Nitrosäure, die Nitromarsäure von Laurent, früher von ihm Azomarsäure genannt. Die mit Wasser abgewaschene Säure soll seyn $= 2HO \cdot C_{40}\left\{\begin{matrix}H_{24}\\ 2NO_4\end{matrix}\right\}O_6$. Sie bildet eine gelbe, amorphe, harzartige Masse, welche beim Schmelzen sich leicht zersetzt. Die Säure löst sich in Ammoniak, die Lösung trocknet zu einer gelbrothen Masse ein; das durch Fällen der ammoniakalischen Lösung erhaltene Bleisalz ist ein gelbes Salz $= 2PbO \cdot C_{40}\left\{\begin{matrix}H_{24}\\ 2NO_4\end{matrix}\right\}O_6$; es ist in Alkohol wenig löslich und explodirt beim Erhitzen schwach. Das Barytsalz der Nitromarsäure ist unlöslich, das Kalisalz und das Natronsalz sind dagegen löslich.

Die Pimarsäure bildet mit Basen Salze, hierbei soll 1 Aeq. Wasser abgeschieden werden, so dass die in den Salzen enthaltene wasserfreie Säure $= C_{40}H_{29}O_3$ ist (Laurent); die Pimarsäure verliert nämlich mit überschüssigem Bleioxyd, unter Aether gemischt, beim Erhitzen bis auf 140°C. 3 Proc. Wasser, das entspricht 1 Aeq. Wasser; die

Pimarsäure erleidet, allein erhitzt, bei dieser Temperatur keinen merkbaren Gewichtsverlust. Das pimarsaure Ammoniak, das Kali- und Natronsalz sind in Wasser löslich; die weingeistige Lösung der pimarsauren Alkalien fällt nicht die Barytsalze und kaum die Strontiansalze, dagegen die Kalk- und Magnesiasalze, letztere erst nach einiger Zeit. Eine kochende Lösung von pimarsauren Ammoniak in Alkohol wird auf Zusatz von essigsaurem Bleioxyd, Kupferoxyd oder Silberoxyd nicht sogleich gefällt, erst nach einiger Zeit scheiden sich Niederschläge ab, welche aber nicht krystallinisch sind.

Das so dargestellte pimarsaure Bleisalz ist ein amorphes (Unterschied von pyromarsaurem Blei) weisses Pulver, es schmilzt in der Wärme und bildet nach dem Erkalten eine durchsichtige gelbe Masse. Bei der trockenen Destillation wird das Salz zersetzt, indem ein öliger Körper überdestillirt. *Fe.*

Pimelinsäure, *acide pimélique*, wurde zuerst von Laurent[1]) unter den Oxydationsproducten der Oelsäure durch Salpetersäure entdeckt und analysirt, später aber von vielen Seiten näher untersucht. Formel der wasserfreien Säure: $C_7 H_5 O_3$, des Hydrats: HO . $C_7 H_5 O_3$.

Sie bildet sich durch Einwirkung von Salpetersäure auf Stearinsäure, Margarinsäure und Oelsäure, sowie auf die meisten fetten Säuren neben Korksäure, Bersteinsäure, Adipinsäure, Lipinsäure und Buttersäure (vergl. die Art. über diese Säuren). Um sie aus der salpetersauren Mutterlauge abzuscheiden, dampft man letztere im Wasserbad bis zu einer Ausscheidung von Korksäure ein. Nach dem vollständigen Erkalten ist in der Regel die ganze Masse zu einem weissen Brei erstarrt, welcher aus Korksäure und dem grössten Theil der Pimelinsäure besteht. Diesen wäscht man auf einem Filter mit kalter verdünnter Salpetersäure aus, verdunstet das saure Waschwasser ebenfalls im Wasserbad, worauf die Pimelinsäure, mit einer geringen Menge Korksäure gemengt, sich in der Form von harten weissen Krusten und warzenförmigen Massen abscheidet, die sich unter der Loupe als ein Haufwerk tafelförmiger Krystalle zu erkennen geben. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren im Wasser lässt sie sich vollständig von der Korksäure und den mit der Mutterlauge eingeschlossenen geringen Mengen der viel leichter löslichen Adipinsäure und Lipinsäure befreien, und in Form kleiner tafelförmiger Krystalle erhalten. Sie ist in kaltem Wasser viel schwerer löslich als in kochendem Wasser, Alkohol oder Aether. Ungeachtet Laurent und Bromeis bei der Untersuchung dieser Säure zu ganz gleichen analytischen Resultaten gekommen sind, so geben beide deren Schmelzpunkt doch sehr verschieden an, Laurent 114^0, Bromeis 134^0. Letzterer vermuthet deshalb, dass die von Ersterem untersuchte Säure nicht vollständig trocken und frei von Korksäure gewesen sey, welche Ansicht durch den Umstand unterstützt wird, dass das Ammoniaksalz der Laurent'schen Säure die Auflösung des schwefelsauren Kupferoxydes fällte, während Bromeis diese Reaction bei der unreinen, nicht aber bei der oftmals umkrystallisirten Säure wahrnahm.

Ueber dem Schmelzpunkt erhitzt, sublimirt sie in seideglänzenden, federförmigen Krystallen. Mit Kalihydrat geschmolzen, bildet sie unter Wasserstoffentwickelung Valeriansäure. Ihr Ammoniaksalz fällt

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. [2] T. LXVI, p. 154.

die Auflösungen der Erdsalze nicht, wodurch sich diese Säure wesentlich von der Korksäure unterscheidet. Mit Silbersolution erzeugt das Ammoniaksalz sofort einen weissen Niederschlag, der nach der Formel $AgO \cdot C_7 H_5 O_3$ zusammengesetzt ist.

Sacc[1]), welcher die Bildung dieser Säure aus Leinöl studirt hat (vergl. Art. Leinöl), ist zu dem interessanten Resultat gekommen, dass die Bildung der Pimelinsäure das Vorhandenseyn von Korksäure und Bernsteinsäure voraussetzt, indem ein Gemenge der genannten reinen Säuren in der Wärme durch starke Salpetersäure direct in Pimelinsäure übergeführt werden kann.

J. Bouis[2]) beobachtete endlich noch die Bildung von Pimelinsäure ebenfalls neben Bernsteinsäure, Lipinsäure und Buttersäure, bei längerer Einwirkung von Salpetersäure auf Carpylalkohol ($C_{16} H_{18} O_2$).

C. Br.

Pimelith (von πιμελή, Fett, in Bezug auf die fettartige äussere Beschaffenheit) hat man ein derbes, apfelgrünes Mineral von Kosennitz in Schlesien genannt, welches, nach Baer's Analyse besteht aus 35,80 Kieselerde, 23,04 Thonerde, 2,69 Eisenoxyd, 2,78 Nickeloxyd, 14,66 Talkerde und 21,03 Wasser, entsprechend der Sauerstoff-Proportion $SiO_3 : R_2 O_3 : RO : HO = 18{,}60 : 11{,}60 : 6{,}36 : 18{,}69$. Ob man dafür $18 : 12 : 6 : 18 = 3 : 2 : 1 : 3$ setzen könne, bleibt um so mehr ungewiss, als es nicht ausgemacht seyn dürfte, dass das Eisen wirklich als Oxyd auftritt. *Th. S.*

Pimentöl i. e. Nelkenöl.

Pimpinellwurzelöl, durch Destillation der Wurzel von *Pimpinella saxifraga* mit Wasser gewonnen, ist nach Bley[3]) goldgelb, dünnflüssig, schmeckt bitter, kratzend und verharzt sich mit concentrirten Säuren. Das eben so dargestellte Oel vom *Pimpinella nigra*, einer Varietät der *P. saxifraga*, ist hellblau und dickflüssig. *Wp.*

Pinchbeck ist der veraltete Name für eine der mannigfaltigen Metalllegirungen, die jetzt unter den allgemeinen Namen Rothguss, rothes Messing oder Tombak begriffen werden. Gewöhnlich giebt man für ihre Zusammensetzung 1 Thl. Messing und 2 Thle. Kupfer an, was, wenn man Zink und Kupfer im Messing wie 3 : 7 annimmt, etwa 9 Thln. Kupfer auf 1 Thl. Zink entspricht. *B—y.*

Pineytalg, syn. Malabarischer Talg, wird gewonnen aus *Valeria indica*, einem zur Familie der Tiliaceen gehörigen Baume in Malabar, und zwar durch Auskochen der Früchte desselben. Es ist eine weisslich gelbe, wachsähnliche Masse, von schwachem angenehmen Geruch; schmilzt bei 37,5° C.; specif. Gewicht = 0,9625; wenig löslich in kaltem Alkohol. — Procentische Zusammensetzung nach Marcet und Babington: 77,0 Kohlenstoff, 12,3 Wasserstoff, 10,7 Sauerstoff. *Gr.*

Pinguit (von *pinguis*, Fett). Nach Kersten's Untersuchung besteht der Pinguit von Wolkenstein im sächsischen Erzgebirge aus

---

[1]) Annal. d. Chem. Bd. LI, S. 224. — [2]) Compt. rend. XXXIII, S. 141. — [3]) Trommsdorf N. Journ. Bd. XII, [2], S. 29.

36,90 Kieselerde, 29,50 Eisenoxyd, 6,10 Eisenoxydul, 0,45 Talkerde, 1,80 Thonerde, 0,148 Manganoxyd und 25,10 Wasser. Zeisiggrün bis dunkelölgrün, von fettartiger Beschaffenheit, Talkhärte und einem specif. Gew. = 2,3 — 2,35. *Th. S.*

Pinksalz ist das in den Zeugdruckereien vielfach gebrauchte Doppelsalz aus Zinnchlorid und Chlorammonium; dasselbe erhielt seinen Namen in England von seiner ursprünglichen Anwendung zu einer Art von Tafelroth, *Pink colour* genannt, weil es dem Roth der Nelken (*Pink*) ähnlich ist.

Das Salz wird leicht dargestellt durch Mischen von Zinnchloridlösung mit Salmiaklösung und gelindes Abdampfen. Es bildet kleine weisse, wenig glänzende, regelmässige Octaëder und hat die Zusammensetzung $NH_4 Cl$, $Sn Cl_2$. Es löst sich in 3 Thln. Wasser von gewöhnlicher Temperatur, die concentrirte Lösung ändert sich nicht beim Kochen, die verdünnte aber lässt alle in dem Doppelsalz enthaltene Zinnsäure durch Kochen fallen [1]). Auf diesem Verhalten, sowie auf den neutralen Eigenschaften, die es zum Unterschied von dem immer sauer reagirenden Zinnchlorid, an dessen Stelle es gebraucht wird, zeigt, machen das Salz besonders geeignet, als Beizmittel zu dienen. Runge [2]) hebt erst neuerlich hervor, wie dasselbe vermöge seiner lösenden Wirkung gegen die meisten Pflanzenfarben und der genannten Eigenschaften ein unschätzbares Mittel für Zeugdrucker geworden sey. *B—y.*

Pininsäure (Alpha-Harz des Terpentins nach Berzelius). Unverdorben [3]) fand im gemeinen Terpentin zwei Harze mit elektronegativen Eigenschaften, beiden gab er den Namen von Säuren, Pininsäure und Silvinsäure (Alpha- und Beta-Harz, Berzelius). Die Pininsäure ist, nach Unverdorben, derjenige Bestandtheil des Terpentins, der nach Entfernung des ätherischen Oels, aus dem Destillationsrückstand durch Weingeist von 72 Proc. sich ausziehen lässt, und aus der Lösung durch alkoholische Lösung von essigsaurem Kupferoxyd als Kupferresinat niedergeschlagen werden kann.

Durch Lösen der Kupferverbindung in Alkohol, Zusatz von Salzsäure und Fällen mit Wasser wird die harzige Masse ausgeschieden.

Die Säure ist löslich in Alkohol, Aether, Terpentinöl und Steinöl, die Lösung röthet Lackmus. Durch Einwirkung der Luft auf die Lösung wird in derselben ein noch mehr negatives Harz erzeugt. Das Alphaharz ist farblos und unkrystallinisch. Durch längeres Erwärmen wird es dunkler. Seine Salze sind, nach Unverdorben, in Aether schwerer löslich als die silvinsauren Salze; die pininsaure Bittererde soll auch in Weingeist unlöslich seyn.

Der Silvinsäure kommt nach übereinstimmenden Analysen von Tromsdorf [4]) und H. Rose [5]) die Formel $C_{40} H_{30} O_4$ zu; die Pininsäure hat, nach H. Rose, dasselbe Sättigungsvermögen wie die Silvinsäure. Blanchet und Sell [6]) analysirten selbst dargestelltes Colophonium und

---

[1]) Bolley, Annal. der Chem. u. Pharmac. Bd. XXXIX, S. 100. — [2]) Chemie der färbenden Pflanzen. S. 13. — [3]) Annal. der Physik, Bd. XI, S. 27. — [4]) Annal. der Pharm. Bd. XIII, S. 169. — [5]) Ibid. Bd. XIII, S. 184, Bd. XL, S. 312. — [6]) Ibid. Bd. VI, S. 259.

fanden dessen procentische Zusammensetzung gleich mit der der Silvinsäure. Daraus wäre zu schliessen, dass Pininsäure und Silvinsäure isomerische Körper sind. Eine Analyse von Liebig [1]) über eine kleine Quantität ihm von Tromsdorf übergebener Pininsäure bezieht sich, wie Löwig [2]) mit Recht muthmaasst, wahrscheinlich auf Silvinsäure. Ist dem so, so besitzen wir keine Analyse von reiner Pininsäure. Gegen Löwig's Andeutung, dieselbe sey vielleicht nichts anderes als das unkrystallinisch gewordene, durch Sauerstoffaufnahme aus Silvinsäure entstandene Product, dem Hess [3]) und Rose den Namen Oxysilvinsäure geben, spricht aber die von Rose gefundene Sättigungscapacität, die Eigenschaft, dass die Oxysilvinsäure in Steinöl und Terpentinöl unlöslich seyn soll, und endlich Laurent's [4]) neuere Beobachtungen. Nach ihm enthält das Harz von *Pinus maritima* zwei isomerische Säuren, Silvinsäure und der Hauptmasse nach eine andere ebenfalls krystallisirbare, von ihm Pimarsäure genannte Verbindung, welche, sich selbst überlassen, sich in eine amorphe Masse von den Eigenschaften der Pininsäure umwandelt (s. Pimarsäure).

Die wichtigsten Salze der Pininsäure beschreibt Unverdorben ziemlich genau, ohne aber von einem derselben die Zusammensetzung anzugeben.

Die Alkalisalze erhält er durch Lösen der Säure in Aether und Digeriren mit kohlensaurem Alkali, wobei die Kohlensäure ausgetrieben und das Resinat gelöst wird. Das Kalisalz ist farblos, gleicht einem Harz im Ansehen, ist löslich in Wasser, wird aber daraus niedergeschlagen durch Zusatz irgend eines Alkalisalzes. Die wässerige Lösung des Kaliresinats soll sich bei längerer Lufteinwirkung verändern, die alkoholische und ätherische Lösung nicht.

Das Ammoniakresinat entsteht durch Lösen des Harzes in überschüssigem Ammoniak beim Erwärmen. Beim Erkalten setzt es sich als schleimige Masse ab; sowohl an der Luft als durch Kochen der Lösung verliert es Ammoniak. Das Ammoniakresinat, feucht der Luft ausgesetzt, verändert sich auf gleiche Weise wie das Kaliresinat, nur schneller, indem sich aus der Säure ein mehr elektronegativer Stoff, der das Ammoniak fester zurückzuhalten vermag, bilden soll.

Die Resinate der Erden und schweren Metalloxyde sind unlöslich in Wasser. Die der Erden, sowie von Zinkoxyd, Manganoxydul und Bleioxyd sind weiss, pulverig, in Aether löslich.

Das des Eisenoxyduls ist weiss, schwärzt sich aber an der Luft, das des Eisenoxyds ist gelb, das des Nickeloxyduls grün, des Kobaltoxyduls blau. Mit Kupferoxyd bildet die Säure ein grünes Salz, das in Alkohol wenig, in Aether leicht löslich ist; in höherer Temperatur verwandelt es sich in ein Kupferoxydulsalz unter Veränderung der Eigenschaften des Harzes. Aus der ätherischen Lösung dieses Kupfersalzes fällen Eisen und Zink metallisches Kupfer.

Das Quecksilberoxydulresinat ist weiss, wird aber bei 100°C. schwarz, das des Silberoxyds gelb, schwärzt sich unter Lichteinfluss und ist löslich sowohl in Aether als in Terpentinöl. *B—y.*

---

[1]) Annal. der Pharm. Bd. XIII, S. 174. — [2]) Löwig, Handb. der Chemie der organ. Verbindungen. Bd. II, S. 1101. — [3]) Annal. der Pharm. u. Chem. Bd. XXIX, S. 135. — [4]) Annal. de chim. et de phys. [3] XXII, p. 459; Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. LXVIII, S. 335.

Pinit, ein nach seinem ersten Fundorte — dem nach dem Mineralogen Pini zu Schneeberg benannten Pinistolln — getauftes Mineral, welches später, besonders als accessorischer Gemengtheil granitischer Gesteine, auch an vielen anderen Orten angetroffen worden ist. Ausser einigen älteren, mehr oder weniger ungenauen Analysen, sind es besonders neuere Untersuchungen von Rammelsberg und Marignac, welche uns Aufschlüsse über die chemische Zusammensetzung dieses Minerals gegeben haben. Es ergiebt sich hieraus, unter der Voraussetzung, dass das in den Piniten enthaltene Eisen als Oxyd auftritt, Folgendes:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Kieselerde	47,00	46,83	48,92	47,50	46,10	44,70
Thonerde	28,36	27,65	32,29	31,80	32,46	31,64
Eisenoxyd	7,86	8,71	3,49	3,92	4,27	6,57
Kalkerde	0,79	0,49	0,51	0,92	—	—
Talkerde	2,48	1,02	1,30	—	2,26	2,86
Kali	10,74	6,52	9,14	9,05	9,00	7,89
Natron	1,07	0,40	—	1,78	0,46	0,95
Wasser	3,83	7,80	4,27	5,03	5,45	5,39
	102,13	99,42	100,03[1])	100,00	100,00	100,00

(1) Pinit von Penig, nach Rammelsberg; (2) Pinit von Aue bei Schneeberg, nach demselben; (3) Pinit von St. Pardoux, nach demselben; (4) Pinit von ebendaher, nach Marignac; (5) Pinit aus Sachsen, nach demselben; (6) Pinit von Mont-Breven im Chamounythal, nach demselben.

Die entsprechenden Sauerstoff-Verhältnisse sind:

	SiO_3		R_2O_3		RO		$\text{H}O$
(1) =	24,42	:	15,59	:	3,29	:	3,40
(2) =	24,33	:	15,52	:	1,75	:	6,93
(3) =	25,42	:	16,12	:	2,22	:	3,79
(4) =	25,14	:	16,05	:	2,29	:	4,47
(5) =	23,95	:	16,44	:	2,54	:	4,84
(6) =	23,22	:	16,74	:	2,70	:	4,79.

Die Richtigkeit der obigen Annahme in Betreff der Oxydationsstufe des Eisens[2]) wird durch diese Sauerstoff-Proportionen sehr wahrscheinlich gemacht; denn für die sämmtlichen hier angeführten Pinite nähert sich dadurch das Sauerstoff-Verhältniss $SiO_3 : R_2O_3$ der einfachen Proportion $24 : 16 = 3 : 2$. Trotz dieser Uebereinstimmung ist es aber unmöglich, im Sinne der älteren Theorie, für diese Species verschiedener Fundstätten eine umfassende Formel aufzustellen; dazu sind die Sauerstoffmengen von RO und $\text{H}O$ zu variabel. Betrachten wir daher, wozu mehrfache Gründe vorliegen, das im Pinit auftretende Wasser als basisches — $3\text{H}O$ polymer-isomorph mit MgO — so ergeben sich folgende Sauerstoff-Proportionen:

[1]) Rammelsberg's Handwörterbuch, Suppl. IV, S. 179. — [2]) Inclusive 0,11 Manganoxydul.

	SiO_3	R_2O_3	(RO)
(1) =	24,42 :	15,59 :	4,42
(2) =	24,33 :	15,52 :	4,06
(3) =	25,42 :	16,12 :	3,48
(4) =	25,14 :	16,05 :	3,78
(5) =	23,95 :	16,44 :	4,16
(6) =	23,22 :	16,74 :	4,30
im Mittel =	24,41 :	16,07 :	4,03
berechnet =	24,41 :	16,27 :	4,07 = 6 : 4 : 1.

Dies entspricht der Atomen-Proportion 6 : 4 : 3 und führt zur allgemeinen Formel:

$$3(RO) . 2SiO_3 + 4(R_2O_3 . SiO_3).$$

Haidinger hat dargethan, dass der Pinit eine ganz ähnliche Krystallform (rhombisches Prisma von annähernd 119⁰) besitzt, wie Cordierit, Gigantolith, Fahlunit und einige andere Mineralien. Folgende Zusammenstellung der chemischen Formeln dieser homöomorphen Species gewährt einen interessanten Ueberblick.

Cordierit	=	$3RO . 2SiO_3 + 3(R_2O_3 . SiO_3)$
Aspasiolith	=	$3(RO) . 2SiO_3 + 3(R_2O_3 . SiO_3)$
Pinit	=	$3(RO) . 2SiO_3 + 4(R_2O_3 . SiO_3)$
Gigantolith[1]	=	$3(RO) . 2SiO_3 + 4(R_2O_3 . SiO_3)$
Fahlunit[2]	=	$3(RO) . SiO_3 + 2(R_2O_3 . SiO_3)$
Praseolith	=	$2[3(RO) . SiO_3] + 3(R_2O_3 . SiO_3)$
Chlorophyllit	=	$2(RO) . SiO_3 + R_2O_3 . SiO_3$

Die ähnliche Krystallform aller dieser Mineralien steht unter dem zweiten Gesetze des polymeren Isomorphismus[3]. Cordierit (nebst Aspasiolith) und Pinit (nebst Gigantolith) haben so ähnliche Formeln, dass ihre Homöomorphie dadurch vollkommen motivirt erscheint. Haidinger[4] und mehrere andere Mineralogen dagegen betrachten diese Krystall-Aehnlichkeit als eine Folge pseudomorpher Bildung, indem sie annehmen, dass Aspasiolith, Pinit, Gigantolith, Fahlunit, Esmarkit u. s. w. sämmtlich aus dem Cordierit entstanden seyen.

Wir wollen die hier zusammengestellten Mineralien durch die Benennung „Cordierit-Gruppe“ bezeichnen. Aehnlicher Gruppen homöomorpher Species kennen wir bereits mehrere, und es ist sehr wahrscheinlich, dass spätere genaue Forschungen eine noch grössere Anzahl davon herausstellen werden. Ein besonderes Interesse gewährt es, die Cordierit-Gruppe mit einigen Gliedern der Gruppen des Skapolith und Feldspathes zu vergleichen, wie es durch die folgende Zusammenstellung geschieht.

---

[1] Bei gleicher Annahme — in Betreff der Oxydationsstufe des Eisens — wie beim Pinit, ist das Sauerstoff-Verhältniss des Gigantolith $SiO_3 : R_2O_3 : (RO) = 24,04 : 16,51 : 4,21$, also gleich dem des Pinit (Annal. der Physik Bd. LXVIII, S. 345). Berechnet man dagegen das Eisen als Oxydul, so erhält man die Proportion 24,04 : 11,74 : 7,33, welche nur allenfalls 24 : 12 : 8 nahe kommt und dergestalt zur Formel des Chlorophyllit führen würde. — [2] Nebst Esmarkit (Annal. der Physik Bd. LXVIII, S. 346). In Betreff des Praseolith sehe man loc. cit. S. 347, und in Betreff des Chlorophyllit S. 345. — [3] Der Paramorphismus und seine Bedeutung in der Chemie u. s. w. S. 96. — [4] Annal. der Physik Bd. LXXI, S. 266.

	Cordierit-Gruppe.	Skapolith-Gruppe [1].	Feldspath-Gruppe.
I.	Cordierit, Aspasiolith.	Wernerit (I.) v. Ersby, Wernerit v. Pargas.	Thjorsauit, Vosgit, Bytownit, Barsowit.
II.	Pinit, Gigantolith.	Wernerit v. Petteby (?)	Labrador v. Vesuv und Corsica.
III.	Fahlunit, Esmarkit.	Mejonit v. Monte-Somma, Wasserhaltiger Skapolith v. Pargas.	Cyklopit, Lepolith, Linseit.
IV.	Praseolith.	Gemeiner Skapolith v. Ersby [2].	Anorthit v. Vesuv.
V.	Chlorophyllit	?	Amphodelit, Polyargit, Roselan [3]

Die in der Horizontal-Reihe I. angeführten Mineralien der Cordierit-, Skapolith- und Feldspath-Gruppe haben sämmtlich gleiche allgemeine chemische Formel (gleiches Formel-Schema). Dasselbe gilt von den Mineralien der Horizontal-Reihe II. und III. Die unter IV. und V. angeführten Species besitzen sehr ähnliche Formeln. Wenn also die Feldspath- und Skapolith-Species I. bis V. als ursprüngliche (nicht pseudomorphe) Gebilde dastehen, deren Homöomorphie durch das zweite Gesetz des polymeren Isomorphismus bedingt wird, warum sollte man nicht auch dasselbe für die Glieder der Cordierit-Gruppe gelten lassen? Auch die Species dieser Gruppe bilden accessorische Gemengtheile krystallinischer Silicat-Gesteine, bei denen sich eine Bischof'sche Wasser-Infiltration — ohne der Natur die grösste Gewalt anzuthun — nicht annehmen lässt.

Eine andere Gruppe homöomorpher Species, welche hier von uns in Betracht gezogen werden kann, ist die des Turmalins. Nach Rammelsberg's umfassenden Untersuchungen giebt es — bei homöomorpher Krystallform — fünf Turmalinspecies von verschiedener chemischer Formel. Zwei dieser Species sind:

$$3\,RO\;.\;2\,SiO_3 + 3\,(R_2O_3\;.\;SiO_3)\;\ldots\;(I.)$$
$$3\,RO\;.\;2\,SiO_3 + 4\,(R_2O_3\;.\;SiO_3)\;\ldots\;(II.).$$

Folglich findet eine vollkommene Identität zwischen den allgemeinen Formeln des Cordierit (nebst Aspasiolith) und Pinit (nebst Gigan-

[1] Sowohl hinsichtlich der Skapolith- als der Feldspath-Gruppe sehe man Paramorphismus, S. 44. — [2] Dieser Skapolith hat die Anorthit-Formel:

$$3\,RO\;.\;SiO_3 + 3\,(Al_2O_3\;.\;SiO_3),$$

die sich von der des Praseolith nur dadurch unterscheidet, dass bei letzterer das erste Glied mit 2 multiplicirt ist. — [3] Diese drei Mineralien haben die Formel $2\,(RO)\;.\;SiO_3 + 2\,(R_2O_3\;.\;SiO_3)$. Man sehe den Artikel Oligoklas Bd. V, S. 682.

tolith) einerseits, und denen dieser beiden Turmaline andererseits statt. Der Turmalin (I.) unterscheidet sich in chemischer Hinsicht besonders nur dadurch vom Cordierit, dass in ersterem ein kleiner Theil der Kieselerde durch Borsäure vertreten, und dass das Glied RO fluorhaltig ist. Dasselbe gilt von dem Turmalin (II.) im Vergleich mit dem Pinit.

Die verschiedene Krystallform derjenigen Species der Cordierit-, Skapolith-, Feldspath- und Turmalin-Gruppe, welche ein gleiches chemisches Formel-Schema besitzen, rührt von dem Auftreten nicht homöomorpher Stoffe in einem oder mehreren der Formelglieder her.

Auch einige der durch morphologische und andere Charaktere einander so nahe verwandten Glieder der Glimmer-Gruppe [1]) zeigen in ihren Formeln analoge Verhältnisse wie gewisse Glieder der zuvor gedachten Gruppen, nämlich:

Lepidolith v. Rozena	Pinit und Gigantolith
$3(RO) . 2 SiO_3 + 4(R_2O_3 . SiO_3)$	$3(RO) . 2 SiO_3 + 4(R_2O_3 . SiO_3)$
Glimmer v. Rosendal	Chlorophyllit
$2[2(RO) . SiO_3] + R_2O_3 . SiO_3$	$2(RO) . SiO_3 + R_2O_3 . SiO_3$
Glimmer v. Abborforss	Fahlunit
$2(RO) . SiO_3 + (R_2O_3 . SiO_3)$	$3(RO) . SiO_3 + 2(R_2O_3 . SiO_3)$
Glimmer v. Sala	Praseolith
$2[3(RO) . SiO_3] + R_2O_3 . SiO_3$	$2[3(RO) . SiO_3] + 3(R_2O_3 . SiO_3)$.

Der Lepidolith v. Rozena hat also genau dasselbe Formel-Schema wie Pinit und Gigantolith. Die anderen drei Glimmer differiren von den danebenstehenden Species der Cordierit-Gruppe nur durch die Coëfficienten einzelner Formelglieder.

Aus diesen verschiedenen Gruppen homöomorpher Species stellen sich im Ganzen folgende Mineralien heraus, welche dasselbe Formel-Schema wie der Pinit besitzen:

1) von der Cordierit-Gruppe — Pinit und Gigantolith,
2) von der Skapolith-Gruppe — Wernerit v. Petteby (?),
3) von der Feldspath-Gruppe — Labrador v. Vesuv und Corsica,
4) von der Turmalin-Gruppe — Turmalin II.,
5) von der Glimmer-Gruppe — Lepidolith v. Rozena.

Eine Uebersicht der näheren chemischen Constitution dieser Mineralien giebt uns folgende Zusammenstellung.

	1,a.	1b.	2.	3.	4.	5.
Kieselerde	46,83	46,27	51,34	48,62	38,45	49,08
Borsäure	—	—	—	—	8,48	—
Thonerde	27,65	25,10	32,27	34,66	34,56	34,01
Eisenoxyd	8,71	15,60	1,91	0,73	3,31	—
Manganoxydul	—	0,89	—	—	0,09	1,10 Mn_2O_3
Talkerde	1,02	3,80	—	0,33	9,11	0,41
Kalkerde	0,49	—	9,33	12,02	0,71	—
Natron	0,40	1,20	5,12	2,55	2,00	—
Kali	6,52	2,70	—	1,05	0,73	4,19
Lithion	—	—	—	—	—	3,58
Fluor	—	Spur	—	—	2,36	3,44
Wasser	7,80	6,00	1,00	0,50	—	4,18
Phosphorsäure	—	—	—	—	0,20	0,11
	99,42	101,56	100,97	100,46	100,00	100,00

[1]) Siehe Bd. III, S. 624.

(1, a) Pinit von Aue, nach Rammelsberg; (1, b) Gigantolith von Tammela, nach Trolle-Wachtmeister; (2) Wernerit von Petteby, nach Hartwall und Hedberg; (3) Labrador von Corsica, nach Delesse; (4) Turmalin von Texas in Pennsylvanien, nach Rammelsberg; (5) Lepidolith von Rozena, nach C. Gmelin und Kralowansky.

Die entsprechenden Sauerstoff-Proportionen sind:

(1, a) = 24,33 : 15,52 : 4,06
(1, b) = 24,04 : 16,51 : 4,21
(2) = 26,63 : 15,67 : 4,27
(3) = 25,26 : 16,42 : 4,53
(4) = 25,81 : 17,16 : 4,41
(5) = 25,48 : 16,24 : 4,08.

Nur die Sauerstoff-Proportion (2) des Wernerit von Petteby zeigt eine erhebliche Abweichung von dem Verhältniss 24 : 16 : 4, und nähert sich fast mehr der Proportion 25 : 15 : 5 = 5 : 3 : 1, woraus sich die Formel des Cordierit ergeben würde. —

Nach den vorliegenden Thatsachen scheint es festzustehen: dass die Gruppen des Cordierit, Skapolith, Feldspath, Turmalin und Glimmer Glieder enthalten, welche, in Bezug auf das ihnen zukommende chemische Formel-Schema, mehreren dieser Gruppen zugleich angehören. So z. B. kann sich das Formel-Schema $3\,RO \,.\, 2\,SiO_3 + 3\,(R_2O_3 \,.\, SiO_3)$ auf ein Glied der Cordierit-, Skapolith- und Feldspath-Gruppe beziehen, das Formel-Schema $3\,RO \,.\, 2\,SiO_3 + 4\,(R_2O_3 \,.\, SiO_3)$, wie wir so eben sahen, sowohl auf ein Glied dieser drei Gruppen als auch der Turmalin- und Glimmer-Gruppe. Der specifische Unterschied zwischen einem Cordierit, Skapolith, Feldspath, Turmalin und Glimmer ist also nicht in den allgemeinen chemischen Formeln dieser Mineralien zu suchen. Was die Skapolithe und Feldspäthe anbetrifft, so stehen dieselben in dem Verhältniss zweier isodimorphen Species-Reihen zu einander [1]), weshalb bei ihnen von keinem wesentlichen chemischen Unterschiede die Rede seyn kann. Als chemisch verschiedene Gruppen sind dagegen zu betrachten:

1) die Cordierit-Gruppe,
2) die Feldspath- (Skapolith-) Gruppe,
3) die Glimmer-Gruppe,
4) die Turmalin-Gruppe.

Die erste derselben ist hauptsächlich durch das Auftreten von Talkerde und damit isomorphen Basen charakterisirt; die zweite durch das Auftreten von Alkalien und Kalkerde; die dritte durch das Auftreten von Fluor (und zuweilen Lithion), und die vierte von Fluor und Borsäure.

Diese charakterisirenden Stoffe müssen wir, wie es scheint, als die Hauptursache des, sich besonders durch morphologische Verhältnisse aussprechenden Unterschiedes ansehen, welcher zwischen den Gliedern der genannten vier Gruppen stattfindet. Allein auch diese morphologische Verschiedenheit steht nicht ohne verwandtschaftliche Merkmale da. Die Cordierite (von rhombischer Form), die Feldspäthe (monoklinoëdrisch), die Glimmer (monoklinoëdrisch und hexagonal) und die Turmaline (hexagonal) tre-

---

[1]) Der Paramorphismus u. s. w., S. 44.

ten sämmtlich in Prismen von annähernd oder genau 120° auf, sind also als biax-homöomorphe Gruppen zu betrachten. Hierin dürfte sich aussprechen, dass jene charakterisirenden Stoffe nur theilweise eine Formähnlichkeit zu modificiren vermogten, welche ausserdem — bei vollkommner Isomorphie von Talkerde, Alkalien und Kalkerde, von Fluor und Sauerstoff, von Borsäure und Kieselerde — unsere vier Gruppen in eine einzige zusammenfallen lassen würde. *Th. S.*

Pinusharz, (Fichtenharz, weisses Harz, gemeiner Weihrauch, *Resina alba*, *Resin*, *Galipot*). Aus der gemeinen Fichte (*Pinus silvestris*) und Tanne (*Pinus abies*), sowie aus der im südwestlichen Frankreich, hauptsächlich im Departement *des Candes* vorkommenden *Pinus maritima* fliessen aus Einschnitten, die in die Baumstämme gemacht werden, Balsame aus, die, frisch gesammelt und gereinigt, im Handel entweder unter dem Namen gemeiner Terpentin oder französischer Terpentin bekannt sind. Trocknet der Balsam auf der Stammoberfläche durch theilweise Verdunstung und theilweise Verharzung des darin enthaltenen ätherischen Oeles ein, so stellt er schmutzig weissgelbe, oberflächlich erhärtete, wenig durchscheinende Stäbe von starkem Terpentingeruch dar, das Fichtenharz, oder weisse Harz, Galipot. Die gebräuchliche Nomenclatur ist etwas ungenau; während nur das südfranzösische von *Pinus maritima* abstammende Harz den Namen Galipot haben sollte, wird dieser auch auf die analogen Producte, von unsern Tannen und Fichten herkommend, übertragen. Wir müssen, um Einsicht in ihre Zusammensetzung nehmen zu können, die verschiedenen Harzsorten auseinanderhalten, und führen zuerst die Untersuchungen an, die Unverdorben mit dem gemeinen Fichtenharz anstellte.

Wenn im Allgemeinen die Bestandtheile dieses Harzes jenen sehr nahe kommen, die wir in den Terpentinsorten treffen, so ist doch seine Zusammensetzung etwas weniger einfach als die des frischen Terpentins.

Gemeiner Terpentin liefert beim Destilliren mit Wasser Terpentinöl und einen Rückstand, das sogenannte Colophonium. Im Artikel Colophon sind die Eigenschaften, sowie die Zusammensetzung dieses Körpers näher angegeben. Die Hauptbestandtheile desselben, Pininsäure, oder das Alphaharz, und Silvinsäure, oder das Betaharz, finden überdies in gesonderten Artikeln, auf welche zu verweisen ist, ihre Erledigung. Ausser diesen beiden enthält das Colophonium nur noch, und zwar in ganz geringer Menge ein drittes, das Gammaharz. Auch das gemeine Fichtenharz liefert beim Destilliren mit Wasser ätherisches Oel, nur etwas weniger als der gemeine Terpentin, nämlich nur 10 bis 15 Proc. In dem Destillationsrückstande, also dem Colophon analogen Producte fand Unverdorben:

1) ein mit Kupferoxyd zu einem in Aether unlöslichen Resinat sich verbindendes Harz, das in Steinöl unlöslich ist;

2) das Alphaharz des Colophons oder die Pininsäure (deren Kupferverbindung in Aether löslich, in absolutem Alkohol aber unlöslich ist);

3) das Betaharz des Colophons oder die Silvinsäure (deren Kupfersalz in Aether und absolutem Alkohol löslich ist);

4) ein indifferentes Harz, in kaltem kaustischen Ammoniak und in Steinöl löslich;

5) ein indifferentes Harz, weder in Steinöl noch in Ammoniak löslich.

Berzelius bemerkt zu dieser Analyse, dass unentschieden bleibe, ob nicht einzelne der gefundenen Stoffe Producte der Einwirkung angewandter Reagentien seyen. Das Harz von *Pinus maritima* ist von Laurent untersucht worden, nach ihm besteht der harte Theil desselben wesentlich aus einer von ihm genauer studirten Säure der Pimarsäure (s. den Artikel).

Aus dem weissen Fichtenharz werden verschiedene Producte im Grossen erzeugt, die in Handel und Gewerben nicht unwichtig sind, so durch Schmelzen und Durchseihen durch eine Strohchicht das gewöhnliche Pech, *Poix commune*, *Pitch*, durch Destilliren mit Wasser, wobei das Terpentinöl übergeht, Schmelzen und Durchseihen des Rückstandes, das weisse Pech, *Poix blanche*.

Gelbes Fichtenharz, *Resine jaune*, *Poix resine*, heisst man gewöhnlich ein Gemisch von Wasser (15 Proc.) und sogenanntem gekochten Terpentin (das Product, welches bei der trockenen Destillation gemeinen Terpentins im Rückstand bleibt und gesammelt wird, ehe alles Oel verflüchtigt ist). Häufig aber nennt man auch gelbes Fichtenharz ein Product, das man erhält durch Zusammenschmelzen von 3 Thln. Colophon mit 1 Thl. weissem Fichtenharz und Einrühren von Wasser in die schmelzende Masse. Durch trockene Destillation von Wurzeln, Aesten, Rinden etc. unserer Nadelhölzer werden verschiedene im Handel vorkommende Producte erzeugt, welche alle ihre Entstehung dem in solchen Holztheilen befindlichen Harz verdanken, und deshalb hier wenigstens Erwähnung finden müssen. Diese Art trockener Destillation heisst das Theerschwelen, die Apparate sind entweder Oefen, „Pech- oder Theeröfen,“ oder Haufen oder Gruben. Das Destillationsproduct heisst im Allgemeinen Theer, *Goudron*, *Tar*; weisser Theer die zuerst übergehende, aus der wässerigen Flüssigkeit sich scheidende Masse; gelber Theer, was sich im weiteren Verlauf der Operation bildet. Der Theer enthält wässerige Essigsäure, Fichtenharz — zum Theil verändert sogenannte Brandharze — Terpentinöl — zum Theil verändert sogenannte Brandöle — Naphtalin und andere Bestandtheile, die im Artikel Theer näher zu besprechen sind. Durch Destillation des Theers mit Wasser wird Kienöl, ein übelriechendes Terpentinöl gewonnen, im Rückstande bleibt das sogenannte weisse Pech. Bei der in Russland und Schweden üblichen Theerschwelerei gewinnt man ein dem Kienöl analoges Product, sogenanntes Pechöl, und als Rückstand schwarzes Pech, Schiffspech.

Die Producte der trockenen Destillation werden reiner erhalten, wenn das Harz an und für sich dem Process unterworfen wird. So treten als Nebenproducte bei der Harzgasbereitung flüssige Substanzen in reichlicher Menge auf, und diese boten die Möglichkeit genauerer Untersuchungen. Pellétier und Walter[1]) führten eine solche umfassende Untersuchung aus, welcher das Nachfolgende entnommen ist.

Das zur Gasbereitung dienende Harz ist das *Brai sec*, oder Galipot, von *Pinus maritima* abstammend; das rohe flüssige Destillationsproduct soll 30 Proc. vom Gewichte des Harzes betragen. Es stellt ein dunkelblaues Oel dar, aus welchem fabrikmässig durch unterbrochene Destillation gewonnen wurden:

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. T. LXVII, p. 269.

1) zwischen 130° und 160° C. übergehend eine flüchtige Essenz (*Vive essence*),
2) bei 280° „ ein weniger flüchtiger (*Huile fixe*),
3) bei 350° „ ein braunschwarzer oder blauer Körper (*Materie grasse*).

Daneben zeigt sich etwas Naphtalin, und im Rückstande bleibt Kohle.

Die flüchtige Essenz, wie sie aus der Fabrik kommt, ist bernsteinroth, reagirt sauer und hat einen starken Geruch. Im Oelbade wurde sie in vier verschiedene Substanzen zerlegt: zwei flüchtige Oele, eine kleine Menge zurückbleibender theerartiger Masse und Naphtalin.

Das eine der flüchtigen Oele geht bei 130° — 140° C. über. Durch 15 bis 20maliges Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure und Kalilauge und am Ende durch dreimalige Destillation über Kalium wurde sie als eine Masse von constant bleibenden Eigenschaften gewonnen, und erhielt von den Verfassern den Namen Retinaphta.

Die Retinaphta ist eine vollkommen klare Flüssigkeit von angenehmem, an einige Labiaten erinnernden Geruch, und leicht stechendem Geschmack, stark lichtbrechenden Eigenschaften, von 0,86 specif. Gewicht und dem Siedepunkt 108° C.; erstarrt noch nicht bei — 20° C. Das specif. Gewicht des Dampfes ist zu 3,23 gefunden. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_7 H_4$. Trockenes oder feuchtes Chlorgas auf siedende Retinaphta einwirkend, erzeugt eine in manchen Eigenschaften dem Chlorbenzoyl ähnliche, ölige, schwere, gelbbraune, stechend schmeckende, meerrettigartig riechende, die Augen reizende Flüssigkeit. Sie wird von kochendem Wasser nicht verändert (Chlorbenzoyl bildet Benzoësäure und Salzsäure). Mit Aetzkali liefert sie Chlorkalium und ein braunes, eigenthümlich riechendes Oel (nicht benzoësaures Kali wie das Chlorbenzoyl). Sie zersetzt sich leicht und ist schwer rein zu erhalten, analysirt ist sie nicht, Pellétier und Walter vermuthen, sie sey $C_{14} H_6 Cl_2$. Durch Behandeln der Retinaphta mit Salpetersäure in der Siedhitze bildet sich Blausäure und eine am Boden sich absetzende, nicht näher erforschte, weisse, körnige Substanz.

Das Retinyl oder Harzöl ist in dem weniger flüchtigen Theil der flüchtigen Essenz enthalten. Es muss zur Entfernung der beigemengten Retinaphta mehrere Male destillirt werden. Es wird dann öfter mit Schwefelsäure und Kalilauge behandelt und mehrere Male, zur Entfernung des Naphtalin, über Schwefelsäure destillirt. Diese Operation darf jedoch sowie die letzte Behandlung mit Kalium, nicht zu oft wiederholt werden, da das Retinyl weder der Schwefelsäure noch dem Kalium vollkommen widersteht.

Das Retinyl ist klar, durchsichtig, im Licht unveränderlich, weniger beweglich als Retinaphta. Siedepunkt 150° C., specif. Gewicht 0,87. Geschmack bitter und stechender als der der Retinaphta. Specif. Gewicht des Dampfes 2,244. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_9 H_6$. Das Product, welches durch Einwirkung des Chlor auf kochendes Retinyl erzeugt wird, unterscheidet sich durch mancherlei Eigenschaften von dem entsprechenden Product aus Retinaphta, so durch milderen Geruch, und dadurch dass es nicht die Augen reizt. Es löst Schwefel und Jod. Diese Verbindungen, sowie das Product, wel-

ches durch Salpetersäure hervorgebracht wird, sind nicht genauer untersucht.

Retinol oder Harzthran ist ein dritter Kohlenwasserstoff, der sich in dem, bei etwa 280° C. übergehenden Oele (*Huile fixe*) findet. Es wird aus letzterem durch ganz ähnliche Operationen, wie bei Retinyl angegeben, rein dargestellt.

Es siedet bei 238° C., ist klar, ölartig, ohne Geruch und Geschmack, färbt sich am Licht, specif. Gewicht 0,9. Specif. Gewicht des Dampfes 7,11. Zusammensetzung $C_8 H_4$.

Es erzeugt auf Papier Fettflecke, die nach einiger Zeit verschwinden, lässt Kalium unverändert (Retinyl schwärzt sich damit); durch Chlorgas, in der Siedhitze durchgeleitet, wird es gelbbraun, nach dem Erkalten hat man eine durchsichtige, dicke, rosenartig riechende Masse. Das Retinol löst Oele und mehrere Harze auf.

Retisteren nennt Dumas einen vierten in den Destillationsproducten des Harzes vorkommenden Kohlenwasserstoff, welchen Pellétier und Walter Metanaphtalin benannt hatten. Derselbe findet sich in geringerer Menge in dem *Huile fixe*, in grösserer aber in der fetten Materie, die bei 350° C. übergeht. Aus dieser sind zuerst die flüchtigeren Kohlenwasserstoffe durch Kochen zu vertreiben, bei verstärktem Feuer geht eine weisse oder gelbliche wachsähnliche Materie über, die durch wiederholte Destillationen, Pressen zwischen Fliesspapier, Auflösen in starkem Alkohol und Behandeln der daraus gewonnenen Krystalle mit concentrirter Schwefelsäure, bis diese sich nicht mehr in der Kälte damit färbt, gereinigt wird.

Das Retisteren ist weiss, krystallinisch, von schwach wachsähnlichem Geschmack, ohne Geruch, Schmelzpunkt 67° C., Siedepunkt 325° C. Es ist unlöslich in Wasser, schwerlöslich in kaltem, leichter in heissem absoluten Alkohol und in Aether, am besten löst es sich in Steinöl, Terpentinöl und den genannten Kohlenwasserstoffen, Retinyl, Retinaphta u. s. w. Die Analysen von Walter und Pellétier ergaben einen mittleren Kohlenstoffgehalt von 93,72 und einen Wasserstoffgehalt von 6,73. Dumas fand 93,2 Kohlenstoff auf 6,9 Wasserstoff. Letzterer weist darauf hin, dass die procentische Zusammensetzung dieses Körpers von der des Naphtalins abweicht, der Name Metanaphtalin deshalb nicht gerechtfertigt erscheint; die Formel welche, nach Dumas, dem Retisteren zukommt, ist $C_{32} H_{14}$. *B—y.*

Pinusöl. Fichtenöl, Kienöl, Krumholzöl, Knieholzöl sind sämmtlich Benennungen für ein dem Terpentinöl ähnliches Product, das auf verschiedene Weise gewonnen wird. Sowohl das aus dem weissen Fichtenharz durch Destillation abgeschiedene ätherische Oel, als das, namentlich in den Karpathen durch Destillation der jungen Zweige der Krummholzkiefer (*Pinus pumilio*) mit Wasser erzeugte flüchtige Oel, welches früher in der Heilkunde gebraucht worden, gehören hierher. Siehe auch Art. Holztheer. *B—y.*

Piotin. Die von Fremy durch Einwirkung der Schwefelsäure auf Baumöl erzeugte Metamargarinsäure und Hydromargaritinsäure, sowie die durch Zusammenschmelzen beider Säuren entstehenden Hydromargarinsäure hat Berzelius [1]) auf ein gemeinschaftliches Radical

---

[1]) Berzelius' Jahresber. Bd. XVIII, S. 287.

Piotin (von πιότης, die Fettigkeit, abgeleitet) zurückgeführt und demgemäss als piotinige Säure, *Acidum piotosum*, als Piotinsäure, *Acidum piotisum*, und als Unterpiotinsäure, *Acidum hypopiotisum*, bezeichnet. Später [1]) nannte Berzelius die Metamargarinsäure Paramargarinsäure, und die Hydromargarinsäure demzufolge Paramargarin-Piotinsäure (als ein Gemenge der Paramargarinsäure mit der Piotinsäure). Ueber die Säuren von Fremy vergl. Bd. III, S. 953. *Ml.*

Piotinige Säure, syn. mit Metamargarinsäure.

Piotinsäure, syn. mit Hydromargaritinsäure.

Piperidin. Diese flüchtige Base ist 1850 zuerst von Anderson dargestellt, indem er Piperin mit Salpetersäure zersetzte, und das braune harzige Product mit Kali destillirte. Cahours hat 1852 das Piperidin als Product der unmittelbaren Einwirkung von Kali-Kalk auf Piperin erhalten, und diesen Körper genauer untersucht, so dass, was wir vom Piperidin wissen, durch ihn ermittelt ist. Die empirische Zusammensetzung der Base ist, nach Anderson und Cahours, $C_{10}H_{11}N$. Nach den Untersuchungen von Cahours hat man das Piperidin als eine Imidbase anzusehen, denn es lässt sich nur 1 Aeq. Wasserstoff durch Kohlenwasserstoff ersetzen; es ist danach als ein Ammoniak zu betrachten, in welchem 2 Aeq. Wasserstoff durch Kohlenwasserstoff ersetzt sind; das Piperidin ist dann $= \left.\begin{matrix} H \\ C_n H_m \\ C_{10-n} H_{10-m} \end{matrix}\right\} N$. Welcher Werth n und m zukommt, lässt sich noch nicht mit Gewissheit angeben; Cahours vermuthet, dass die Kohlenwasserstoffe Aethyl (C_4H_5) und Allyl (C_6H_5) darin enthalten seyen, die rationelle Formel des Piperidins wäre dann $\left.\begin{matrix} H \\ C_4 H_5 \\ C_6 H_5 \end{matrix}\right\} N$, d. i. Aethyl-Allylamin. Das dritte Aequivalent Wasserstoff kann durch Kohlenwasserstoffe, wie Aethyl, Amyl u. s. w. ersetzt werden.

Die empirische Zusammensetzung $C_{10}H_{11}N$ konnte in dem Piperidin eine Ammoniakbase oder eine Amidbase vermuthen lassen, welche den Kohlenwasserstoff der Amylreihe $C_{10}H_9$ enthielt. Versuche über die Einwirkung einer weingeistigen Lösung von Ammoniak in der Wärme auf Bromamylen ($C_{10}H_{10}Br_2$) in einem zugeschmolzenen Glasrohr gaben Bromammonium und das Amylenbromür, $C_{10}H_9Br$, und eine äusserst geringe Menge einer öligen flüchtigen Base, die wegen zu geringer Menge nicht untersucht werden konnte. Das Bromamylen, $C_{10}H_9Br$, scheint durch eine weingeistige Lösung von reinem Ammoniak selbst bei 14tägiger Einwirkung in der Wärme nicht verändert zu werden.

Um reines Piperidin zu erhalten, wird das rohe Destillationsproduct der Einwirkung von Kali-Kalk auf Piperin, nachdem es mit Kalihydrat gesättigt und der flüchtigere Theil abdestillirt ist, nochmals über Kalihydrat getrocknet und für sich rectificirt, und das bei 106° C. Uebergehende für sich aufgesammelt.

Die Base ist ein farbloses durchsichtiges Liquidum von starkem

[1]) Berzelius' Lehrbuch 5. Aufl., Bd. V, S. 338.

ammoniakalischen und zugleich pfefferartigem Geruch, sie löst sich in jedem Verhältniss in Wasser, die Lösung ist wie die Base stark alkalisch und ätzend. Das Piperidin siedet bei 106⁰ C., das specif. Gewicht seines Dampfes ist 2,97 (gefunden 2,96 und 2,98), das entspricht einer Verdichtung auf 4 Volumina.

Das Piperidin ist eine starke Base, welche selbst die stärksten Säuren vollständig neutralisirt; die wässerige Lösung der reinen Base verhält sich gegen die meisten Salzlösungen wie Ammoniak, ein Ueberschuss von Piperidin scheint jedoch Zinkoxyd und Kupferoxyd nicht zu lösen. Es giebt mit vielen Säuren krystallisirbare Salze, namentlich mit Brom-, Chlor- und Jodwasserstoff, und das salzsaure Salz bildet mit Platinchlorid und Goldchlorid krystallisirbare Doppelverbindungen.

Chlorwasserstoff-Piperidin: $C_{10}H_{11}N, HCl$. Das Salz krystallisirt aus der alkoholischen Lösung in farblosen langen Nadeln, es ist leicht löslich in Wasser wie in Alkohol; es verändert sich nicht an der Luft; bei höherer Temperatur verflüchtigt es sich unzersetzt.

Mit Goldchlorid bildet das chlorwasserstoffsaure Piperidin ein Doppelsalz, ein krystallinisches aus feinen gelben Nadeln bestehendes Pulver.

Das Chlorwasserstoff-Piperidin-Platinchlorid, $C_{10}H_{11}N, HCl + PtCl_2$, krystallisirt in langen orangegelben Nadeln; es ist in Wasser sehr leicht löslich, in Alkohol löst es sich schwieriger.

Jodwasserstoff-Piperidin: $C_{10}H_{11}N, HI$. Das Salz krystallisirt in langen, dem chlorwasserstoffsauren Salz ähnlichen Nadeln.

Oxalsaures Piperidin: $C_{10}H_{11}N, HO . C_2O_3$. Man erhält dieses Salz in feinen Nadeln, wenn Piperidin mit gelöster Oxalsäure gesättigt, und die Lösung zum Krystallisiren abgedampft wird.

Salpetersaures Piperidin: $C_{10}H_{11}N, HO . NO_5$ Zur Darstellung dieser Verbindung wird Piperidin mit verdünnter Salpetersäure gesättigt, und die Lösung unter der Luftpumpe über Schwefelsäure abgedampft. Das Salz krystallisirt in feinen Nadeln; beim Erhitzen wird es leicht zersetzt, wobei sich aromatisch riechende Dämpfe entwickeln.

Schwefelsaures Piperidin: $C_{10}H_{11}N, HO . SO_3$. Das Salz lässt sich auch direct darstellen; es ist krystallisirbar, die Krystalle zerfliessen schnell an der Luft.

Verwandlungen des Piperidins. 1) Chlor und Brom zersetzen das Piperidin, und erzeugen ölige Producte, welche keine basischen Eigenschaften zeigen, näher sind diese Körper nicht untersucht.

2) Salpetrige Säure übt eine heftige Einwirkung auf das Piperidin; hierbei bildet sich eine schwere ölartige Flüssigkeit von angenehmem aromatischen Geruch; die Zusammensetzung dieser Substanz ist nicht ermittelt, möglich dass hier ein Körper $C_{10}H_{10}O_2$ oder vielleicht $C_{10}\left\{\begin{matrix}H_9\\NO_4\end{matrix}\right\}O_2$ entsteht.

3) Wird Schwefelkohlenstoff tropfenweise zu Piperidin gesetzt, so findet eine starke Wärmeentwickelung statt, so dass bei nicht sehr vorsichtigem Zusetzen die Masse leicht umhergeschleudert wird. Bei Anwendung von überschüssigem Schwefelkohlenstoff bildet sich eine feste Masse, welche sich in Alkohol, besonders in der Wärme, leicht löst, und beim freiwilligen Verdampfen sich daraus in feinen Nadeln

oder in grossen monoklinometrischen Prismen abscheidet, welche die Elemente von 1 Aeq. Piperidin und 1 Aeq. Schwefelkohlenstoff enthalten, also $= C_{10}H_{11}N + CS_2 = C_{11}H_{11}NS_2$ sind. Die weiteren Eigenschaften und das Verhalten dieses Körpers sind nicht untersucht.

4) Chloracetyl, Chlorbenzoyl, Chlorcumyl und ähnliche Verbindungen wirken energisch auf das Piperidin ein, und zersetzen es in ähnlicher Weise wie das Ammoniak, indem sich ein Piperid bildet, eine Verbindung, welche dem entsprechenden Amid correspondirt, und statt NH_2, Piperid $= C_{10}H_{10}N$ oder $(C_{10}H_{11}N - H)$ enthält.

5) Trockenes Chlorcyangas zersetzt das Piperidin, und bildet chlorwasserstoffsaures Piperidin und eine flüssige Verbindung, welche, dem Cyanamid analog, in Berührung mit Wasser in eine dem Harnstoff entsprechende Verbindung übergeht.

Feuchtes Chlorcyangas zersetzt das Piperidin, indem sich sogleich neben dem salzsauren Piperidin Piperidinharnstoff bildet.

6) Cyansäure, sowohl wenn sie im freien Zustande auf reines Piperidin einwirkt, als wenn cyansaures Kali mit schwefelsaurem Piperidin in Berührung gebracht wird, bildet damit eine dem Harnstoff correspondirende Verbindung, den Piperidinharnstoff.

7) Cyansaures Methyloxyd und cyansaures Aethyloxyd zersetzen sich mit schwefelsaurem Piperidin, indem sich Piperidinmethylharnstoff und Piperidinäthylharnstoff bilden.

8) Jodäthyl, Jodamyl und Jodmethyl zersetzen das Piperidin, indem sich neue Piperidinbasen bilden, in welchen 1 Aeq. Wasserstoff des Piperidins ersetzt ist durch 1 Aeq. Aethyl, Amyl oder Methyl, $C_{10}\left\{\begin{matrix}H_{10}\\ C_nH_{n+1}\end{matrix}\right\}N$, oder wenn Piperidin $\left\{\begin{matrix}C_4H_5\\ C_6H_5\end{matrix}\right\}N$ ist, so sind diese Basen Ammoniak, welches 3 Aeq. Kohlenwasserstoff enthält: $\left\{\begin{matrix}C_nH_{n+1}\\ C_4H_5\\ C_6H_5\end{matrix}\right\}N$.

Abkömmlinge des Piperidins.

Aethylpiperidin.

Diese Base ist von Cahours zuerst entdeckt, ihre Zusammensetzung ist $C_{14}H_{15}N$ oder $\left\{\begin{matrix}C_4H_5\\ C_4H_5\\ C_6H_5\end{matrix}\right\}N$; sie entsteht bei Einwirkung von Jodäthyl auf Piperidin. Beim Mischen der beiden Flüssigkeiten findet eine sehr heftige Einwirkung, eine starke Erwärmung und selbst Umherschleudern der Masse statt, wenn man nicht das Jodäthyl nur tropfenweise, und unter fortwährender Abkühlung zum Piperidin setzt. Das Gemenge wird dann in Glasröhren gebracht, und in diesen nach dem Zuschmelzen im Wasserbad längere Zeit erhitzt; die Flüssigkeit erstarrt dabei zu einer weissen krystallinischen Masse von Jodwasserstoff-Aethylpiperidin. Dieses Salz giebt bei der Zersetzung mit Kali das reine Aethylpiperidin als ein farbloses sehr bewegliches Oel, welches dem reinen Piperidin ähnlich aromatisch und zugleich ammoniakalisch riecht, aber weniger stark als dieses. Es ist specifisch leichter

als Wasser, und kocht bei 128° C., das specifische Gewicht des Dampfes ist bei einer Verdichtung auf 4 Vol. 3,96 (gefunden ist die Dichtigkeit gleich 3,98). Das Aethylpiperidin löst sich in Wasser, doch nicht so leicht wie das Piperidin, auf Zusatz von festem Kalihydrat scheidet es sich aus der wässerigen Lösung ab.

Das chlorwasserstoffsaure Aethylpiperidin ist $C_{10}\left\{\begin{matrix}H_{10}\\C_4H_5\end{matrix}\right\}N$, HCl; es krystallisirt in schönen glänzenden Nadeln. Wird eine concentrirte Lösung dieses Salzes mit concentrirtem Platinchlorid versetzt, so bildet sich ein reichlicher Niederschlag von chlorwasserstoffsaurem Aethylpiperidin-Platinchlorid, $C_{10}\left\{\begin{matrix}H_{10}\\C_4H_5\end{matrix}\right\}N, HCl + PtCl_2$, welches nur in vielem Wasser löslich ist. Branntwein löst das Doppelsalz in der Hitze, und beim Erkalten krystallisirt es grösstentheils in grossen schönen gelben Nadeln aus.

Wird Aethylpiperidin mit überschüssigem Jodäthyl zusammengebracht, so zeigt sich kaum eine bemerkbare Reaction; und wenn man das Gemenge in einer zugeschmolzenen Glasröhre mehrere Tage auf 100° C. erhitzt, so bildet sich eine zähe auf dem überschüssigen Jodäthyl schwimmende Masse, eine Verbindung, welche dem Jod-Teträthylammonium correspondirt, die daher auch als eine Jodverbindung von Biäthyl-Piperidin angesehen werden kann, und nimmt man das Piperidin als Aethyl-Allylamin, so ist diese Verbindung $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}N . I$.

Dieses Salz wird durch überschüssiges Silberoxyd zersetzt, es bildet sich unlösliches Jodsilber, und eine Flüssigkeit, welche beim Abdampfen unter der Luftpumpe Krystalle giebt, die bitter schmecken, leicht zerfliessen und eine stark alkalische Reaction haben. Diese Base ist die dem Teträthylammoniumoxyd entsprechende Aethylpiperidinverbindung. Die Krystalle zerfallen beim Erhitzen, sie geben ein brennbares Gas und Aethylpiperidin. Die Base verbindet sich mit Säuren zu krystallisirbaren Salzen; sie löst sich in Salzsäure und bildet nach dem Verdampfen im luftleeren Raum ein in Schuppen krystallisirendes sehr zerfliessliches Salz. Die wässerige Lösung dieses Chlorids giebt auf Zusatz von concentrirtem Platinchlorid einen Niederschlag von einem Doppelsalz $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}N . Cl + PtCl_2$.

Aus verdünnten, siedenden wässerigen Lösungen scheidet sich die Platinverbindung in kleinen gelben Krystallnadeln ab, welche dem Chlorplatin-Kalium sehr ähnlich sind.

Das Jod-Biäthylpiperidin, $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}N . I$, ist in jedem Verhältniss in Wasser löslich. Die Lösung liefert aber beim Verdampfen keine Krystalle. Bei der trockenen Destillation, so wie beim Erhitzen mit Kali zerfällt dieses Salz in Jodäthyl und Aethylpiperidin.

Amylpiperidin.

Nach Cahours, der das Amylpiperidin entdeckte, ist seine Zusammensetzung $C_{20}H_{21}N$, d. i. $C_{10}\left\{\begin{matrix}H_{10}\\C_{10}H_{11}\end{matrix}\right\}N$, oder $\left\{\begin{matrix}C_{10}H_{11}\\C_4H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}N$, Piperidin, in welchem 1 Aeq. Wasserstoff durch Amyl ersetzt ist.

Wird Jodamyl mit Piperidin gemengt, so zeigt sich nur schwache Erwärmung; aber beim Erhitzen des Gemenges in zugeschmolzenen Glasröhren im Wasserbade wird es bald fest. Nachdem die Erwärmung einige Tage gedauert hat, wird die Masse in Wasser gelöst, mit festem Kalihydrat versetzt, und dann destillirt; es geht nun Amylpiperidin über, welches mittelst Kalihydrat getrocknet, und durch nochmalige Rectification rein erhalten wird. Es ist eine farblose Flüssigkeit, welche ammoniakalisch, aber auch nach Fuselöl riecht, sie kocht bei 186°C., das specif. Gewicht ihres Dampfes berechnet sich bei einer Verdichtung auf 4 Volumen zu 5,45, gefunden ist es zu 5,47. Es löst sich weniger leicht in Wasser als das Aethylpiperidin. Mit den meisten Säuren bildet es krystallisirbare Salze.

Das chlorwasserstoffsaure Amylpiperidin giebt mit Platinchlorid ein schwer lösliches Doppelsalz, $C_{20}H_{21}N, HCl + PtCl_2$. Setzt man zu einer heissen wässerigen Lösung von chlorwasserstoffsaurem Amylpiperidin Platinchlorid, so scheiden sich ölartige Tropfen ab, die langsam erstarren, und dann ein krystallinisches Ansehen haben. Wird dieses Salz bei gelinder Wärme in verdünntem Alkohol aufgelöst, so setzen sich beim langsamen Verdampfen der Lösung an der Luft schön orangegelbe, sehr harte und oft sehr grosse Prismen des Doppelsalzes ab.

Das jodwasserstoffsaure Amylpiperidin, $C_{20}H_{21}N, HI$, krystallisirt in grossen weissen glänzenden Blättern.

Methylpiperidin.

Diese Base ist von Cahours zuerst dargestellt, ihre Formel ist: $C_{12}H_{13}N$, oder $C_{10}\left\{\begin{matrix}H_{10}\\C_2H_3\end{matrix}\right\}N$, oder $\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\C_4H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}N$; sie entsteht bei Einwirkung von Jodmethyl auf Piperidin; diese Einwirkung erfolgt mit viel grösserer Heftigkeit als bei Jodäthyl oder Jodamyl; man darf daher das Jodmethyl dem Piperidin nur tropfenweise zufügen, und unter fortwährendem Abkühlen des Gemenges. Man mischt so nach und nach etwa gleiche Volumina von Jodmethyl und Piperidin, und erwärmt die Masse in verschlossenen Röhren auf 100°C. Es bildet sich eine weisse krystallinische Salzmasse, welche, in Wasser gelöst, auf Zusatz von Kali das Methylpiperidin als eine ölige Schicht abscheidet. Mit festem Kalihydrat getrocknet, wird es durch Rectification rein erhalten. Das reine Methylpiperidin ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von eigenthümlichem aromatischem und ammoniakalischem Geruch; es kocht bei 118°C., und sein Dampf hat ein specif. Gewicht von 3,51; es hat dann eine Verdichtung auf 4 Volumina stattgefunden, der Versuch gab 3,54 für das specif. Gewicht des Dampfes.

Das Methylpiperidin löst sich in Wasser, die Lösung ist stark basisch; mit den Säuren bildet es krystallisirbare Salze.

Das chlorwasserstoffsaure Methylpiperidin ist $C_{10}\left\{\begin{matrix} H_{10} \\ C_2 H_3 \end{matrix}\right\} N, HCl$; es krystallisirt in farblosen Nadeln, und bildet mit Chlorplatin ein Doppelsalz: $C_{10}\left\{\begin{matrix} H_{10} \\ C_2 H_3 \end{matrix}\right\} N, HCl + PtCl_2$, welches sich in Wasser und in Alkohol löst. Beim freiwilligen Verdampfen der alkoholischen Lösung scheidet es sich in orangegelben, bald nadelförmigen, bald tafelförmigen Krystallen ab.

Mit überschüssigem Jodmethyl zusammengebracht, erhitzt sich das Methylpiperidin nur unbedeutend. Wird das Gemenge in zugeschmolzenen Glasröhren einige Tage bei 100° C. erhitzt, so hat sich eine feste krystallinische Masse gebildet von einer dem Jodtetramethylammonium correspondirenden Verbindung; ihre Zusammensetzung ist: $C_{14} H_{16} N I$, d. i. $C_{10}\left\{\begin{matrix} H_{10} \\ C_2 H_3 \\ C_2 H_3 \end{matrix}\right\} N . I$, oder $\left\{\begin{matrix} C_2 H_3 \\ C_2 H_3 \\ C_4 H_5 \\ C_6 H_5 \end{matrix}\right\} N . I$. Durch Erwärmen an der Luft lässt sich der Ueberschuss von Jodmethyl entfernen, und durch Auflösen in Alkohol und freiwilliges Verdunsten desselben erhält man die reine Jodverbindung in schönen grossen Krystallen, welche nach dem Trocknen auf Papier prächtig glänzend sind. Diese Verbindung für sich in einer Retorte erhitzt, verflüchtigt sich zum Theil, ein Theil zersetzt sich jedoch dabei in Jodmethyl und Methylpiperidin; über Kalihydrat destillirt, zerfällt die Verbindung in Jodmethyl und Methylpiperidin.

Piperidinharnstoff.

Diese von Cahours entdeckte dem Harnstoff correspondirende Verbindung enthält die Elemente von cyansaurem Piperidin, $C_{10} H_{11} N, HO . C_2 NO$, so wie der gewöhnliche Harnstoff die Elemente des cyansauren Ammoniaks enthält ($NH_4 O . C_2 NO = C_2 N_2 H_4 O_2$); der Piperidinharnstoff ist daher $C_{12} H_{12} N_2 O_2$.

Zur Darstellung dieses Harnstoffs leitet man die Dämpfe von Cyansäure in Piperidin, wobei sich eine weisse feste Masse bildet, welche aus Wasser oder Alkohol umkrystallisirt wird.

Oder man löst 1 Aeq. cyansaures Kali und 1 Aeq. schwefelsaures Piperidin in Wasser, kocht die Lösung, verdampft sie zur Trockne, und behandelt den Rückstand mit kochendem concentrirten Alkohol, welcher nur den Harnstoff auflöst, das schwefelsaure Kali aber zurücklässt. Beim Verdampfen der alkoholischen Lösung an der Luft scheidet sich der Harnstoff in langen weissen Nadeln ab.

Methylpiperidinharnstoff.

Dieser Harnstoff ist zuerst von Cahours dargestellt, die Verbindung entspricht dem Methylharnstoff. Die Zusammensetzung des Methylpiperidinharnstoffs ist $C_{14} H_{14} N_2 O_2$, oder $C_{12}\left\{\begin{matrix} H_{11} \\ C_2 H_3 \end{matrix}\right\} N_2 O_2$, das

sind die Elemente von cyansaurem Methylpiperidin, $= C_{10} \left\{ \begin{matrix} H_{10} \\ C_2 H_3 \end{matrix} \right\} N, HO . C_2NO$, oder $\left\{ \begin{matrix} C_2 H_3 \\ C_4 H_5 \\ C_6 H_5 \end{matrix} \right\} N, HO . C_2 NO$.

Dieser Harnstoff bildet sich leicht, wenn man cyansaures Methyloxyd auf Piperidin einwirken lässt; es findet eine lebhafte Reaction und bedeutende Temperaturerhöhung statt; die flüssige Masse erstarrt beim Erkalten; durch Auspressen zwischen Papier, Umkrystallisiren aus Alkohol und Verdampfen der Lösung an der Luft krystallisirt der Methylpiperidinharnstoff in weissen glänzenden Nadeln.

Aethylpiperidinharnstoff.

Nach Cahours hat diese Verbindung die Zusammensetzung $C_{16} H_{16} N_2 O_2$, oder $C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_{11} \\ C_4 H_5 \end{matrix} \right\} N_2 O_2$; sie enthält die Elemente von cyansaurem Aethyloxyd und Piperidin oder von cyansaurem Aethyl-Piperidin: $C_4 H_5 O . C_2 NO, C_{10} H_{11} N$, oder $C_{10} \left\{ \begin{matrix} H_{10} \\ C_4 H_5 \end{matrix} \right\} N, HO . C_2 NO$, oder $\left\{ \begin{matrix} C_4 H_5 \\ C_4 H_5 \\ C_6 H_5 \end{matrix} \right\} N, HO . C_2 NO$.

Der Harnstoff bildet sich bei Einwirkung von cyansaurem Aethyloxyd auf Piperidin; nach beendigter Reaction erstarrt die Masse beim Erkalten; durch Auspressen und Umkrystallisiren aus Alkohol wird sie wie die vorigen Verbindungen in glänzenden weissen Nadeln erhalten.

Benzopiperid.

Diese von Cahours dargestellte Amidverbindung ist $C_{10} H_{10} N + C_{14} H_5 O_2$; sie enthält die Elemente von benzoësaurem Piperin weniger 2 Aeq. Wasser.

$$\underbrace{C_{10} H_{11} N, HO . C_{14} H_5 O_3}_{\text{benzoësaures Piperin}} - 2 HO = \underbrace{C_{10} H_{10} N, C_{14} H_5 O_2}_{\text{Benzopiperid.}}$$

Zur Darstellung des Benzopiperids bringt Cahours Chlorbenzoyl mit Piperidin zusammen, es findet eine heftige Wärmeentwickelung statt, und es bildet sich Chlorwasserstoff-Piperidin neben Benzopiperid, welches letztere sich als ein schweres Oel abscheidet und durch Abwaschen mit angesäuertem Wasser leicht zu reinigen ist.

$$\underbrace{C_{14} H_5 Cl O_2}_{\text{Chlorbenzoyl}} + 2 \underbrace{C_{10} H_{11} N}_{\text{Piperidin}} = \underbrace{C_{10} H_{11} N, HCl}_{\text{Chlorwasserstoff-Piperidin}} + \underbrace{C_{10} H_{10} N, C_{14} H_5 O_2}_{\text{Benzopiperid.}}$$

Das Benzopiperid bildet bei der Darstellung ein schweres Oel, welches aber bald zu einer krystallinischen Masse erstarrt, und dann durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht rein erhalten wird.

Cuminpiperid.

Das Cuminpiperid ist von Cahours dargestellt; seine Zusammensetzung ist $= C_{30} H_{21} O_2 N$, das ist $C_{10} H_{10} N, C_{20} H_{11} O_2$. Es enthält die Elemente von cuminsaurem Piperidin weniger 2 Aeq. Wasser, und

entsteht durch Einwirkung von Cumylchlorid ($C_{20} H_{11} Cl O_2$) auf Piperidin in ähnlicher Weise wie das Benzopiperid aus Benzoylchlorid und Piperidin. Das Cuminpiperid krystallisirt in Tafeln. *Fe.*

Piperin. Ein krystallisirbarer, stickstoffhaltiger, schwach basischer Körper, welcher 1820 von Oerstedt entdeckt ward, und der sowohl im schwarzen als im langen und im weissen Pfeffer enthalten ist.

Bouchardat hat in der Rinde des Tulpenbaums (*Liriodendron tulipifera*) einen scharfen krystallisirbaren Stoff gefunden, den er Piperin nennt, ohne aber die Identität desselben mit dem eigentlichen Piperin in irgend einer Weise nachgewiesen zu haben.

Das Piperin ist wiederholt untersucht, früher von Pelletier, von Liebig, dann von Regnault, von Laurent, und neuestens sind seine Zersetzungsproducte besonders von Anderson, von Wertheim und von Cahours studirt. Die Zusammensetzung desselben war früher zu $C_{40} H_{20} N O_8$ (Liebig) oder zu $C_{40} H_{24} N O_8$ (Pelletier) angegeben. Regnault hatte dann die Formel $C_{34} H_{19} N O_6$ aufgestellt, welche von Laurent, wie durch Varrentrapp und Will bestätigt wurde, wonach dann das Piperin isomer mit Morphin gewesen seyn würde. Wertheim's zum Theil gemeinschaftlich mit Rochleder ausgeführte Untersuchung über die Zersetzungsproducte des Piperins, lässt die von ihm aufgestellte Formel $C_{70} H_{37} N_2 O_{10} + 2 HO$ als die richtige erscheinen, die rationelle Zusammensetzung ist, nach Wertheim, vielleicht $C_{58} H_{29} N O_9 + HO + C_{12} H_7 N$. Der Körper $C_{12} H_7 N$ ist das von Anderson entdeckte Picolin, das Piperin ist danach eine gepaarte, oder vielleicht eine salzartige Verbindung des Picolins ($C_{12} H_7 N$) mit dem Körper $C_{58} H_{29} N O_9 + HO$ oder $C_{58} H_{30} N O_{10}$ (s. Verwandlung des Piperins durch Natron-Kalk).

Zur Darstellung von Piperin wird Pfeffer (*Piper longum* oder *P. nigrum* oder *P. album*) mit starkem Alkohol ausgezogen; hierbei werden neben Piperin noch verschiedene andere Substanzen, besonders scharfes Harz, aufgelöst, welche Stoffe sich mehr oder weniger schwierig vollständig vom Piperin trennen lassen. Am leichtesten wird das Piperin aus dem weissen Pfeffer erhalten; man zieht diesen mit Alkohol von 0,833 specif. Gewicht aus, destillirt aus der Lösung den Alkohol ab, und vermischt den extractartigen Rückstand mit gelöstem kaustischem Kali, welches das Harz löst, das unreine Piperin aber als ein grünes Pulver zurücklässt; dieses wird mit Wasser ausgewaschen, nochmals in Alkohol von 0,833 gelöst, worauf man die alkoholische Auflösung an der Luft langsam verdunsten lässt. Die sich abscheidenden, meist noch gelb gefärbten Krystalle werden wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt, nöthigenfalls mit Zusatz von etwas Thierkohle, um sie weiss zu erhalten (Poutet).

Das reine Piperin krystallisirt in weissen, durchsichtigen, rhombischen Prismen mit symmetrisch auf die stumpfen Seitenkanten aufgesetz-

---

[1]) Literatur: Annal. d. Chem. u. Pharm. LXII, S. 98; LXX, S. 58; LXXIV, S. 204; LXXVII, S. 204; LXXXIV, S 342. — Journ. f. prakt. Chem. XXVIII, S. 81; LIII, S. 428; LVI, S. 203. — Annal. de chim. et de phys. [3] XIX, p. 363; XXXVIII, p. 76. — Compt. rend. de l'acad. XXXIV, p. 481, 564, 696. — Pharm. Centralbl. 1849, S. 520; 1850, S. 717; 1851, S. 281; 1852, S. 326. — Jahresber. von Liebig u. Kopp, 1847, S. 625; 1849, S. 378; 1850, S. 438; 1851, S. 472; 1852, S. 545.

ter schiefer Abstumpfung, zuweilen noch mit gerader Abstumpfung der Seitenkanten (Dauber). Es ist im reinen Zustande geschmacklos und geruchlos, nur das unreine Piperin schmeckt brennend; es ist in kaltem Wasser fast unlöslich, und selbst in kochendem Wasser löst es sich nur in geringer Menge, es löst sich aber leicht in Weingeist, besonders bei Siedhitze; die Lösung wird durch Wasser gefällt. Aether löst in der Kälte etwa $^1/_{100}$ Piperin; auch fette und flüchtige Oele lösen es, verdünnte Säuren nicht. Die Lösung des Piperins ist vollkommen neutral. Die trockene Verbindung schmilzt bei 100° C.

Das Piperin ist keine eigentliche Basis, doch löst es sich in Essigsäure zu einer ungefärbten Lösung; in concentrirter flüssiger Salzsäure löst es sich, ohne zersetzt zu werden, mit gelber Farbe; es absorbirt trockenes Salzsäuregas, und zwar nimmt 1 Aeq. Piperin ($C_{70}H_{39}NO_{12}$) 2 Aeq. Salzsäure auf; das salzsaure Piperin bildet mit Platinchlorid oder Quecksilberchlorid krystallisirbare Doppelverbindungen; Wasser zersetzt es, indem es die Salzsäure auszieht und Piperin zurücklässt.

Das Chlorwasserstoff-Piperin-Platinchlorid ist: $C_{70}H_{37}N_2O_{10}, HCl + PtCl_2$. Um es rein darzustellen, wird eine concentrirte alkoholische Lösung von reinem Piperin mit Salzsäure und einer weingeistigen Lösung von Platinchlorid vermischt, und das Gemenge mehrere Tage der freiwilligen Verdunstung überlassen. Aus concentrirten Lösungen scheidet sich in einigen Tagen eine reichliche Menge des Dopppelsalzes in schönen grossen, dunkel orangerothen Krystallen ab, welche dem hemiorthotypen System angehören; auf einem Trichter mit starkem Weingeist abgespült ist das Doppelsalz rein. Es hat einen brennenden Geschmack, in kaltem Wasser ist es sehr wenig löslich, in Berührung mit viel Wasser wird es zersetzt unter Abscheidung von Piperin; in kaltem Weingeist ist es ziemlich leicht löslich, doch in ungleich grösserer Menge in siedendem Weingeist; aus der heiss gesättigten Lösung scheidet es sich beim Erkalten als ein krystallinisches feurig orangegelbes Pulver. Das Piperin-Platinchlorid lässt sich bei 100° C. ohne Zersetzung trocknen; nicht weit über 100° C. schmilzt es schon und zersetzt sich dann unter Aufblähen (Wertheim und Rochleder).

Chlorwasserstoff-Piperin-Quecksilberchlorid: $C_{70}H_{37}N_2O_{10}, HCl + 2HgCl + 2HO$. Um diese Verbindung zu erhalten, löst man 1 Thl. Piperin in starkem Alkohol, säuert die Lösung mit Salzsäure an, und mengt dann eine weingeistige Lösung von 2 Thln. Quecksilberchlorid hinzu; beim Stehen des Gemisches scheiden sich nach einiger Zeit Krystalle der Doppelverbindung ab; nach 2 bis 3 Tagen werden die Krystalle auf einen Trichter gebracht und mit starkem Alkohol abgewaschen. Die Krystalle gehören dem triklinometrischen System, dem anorthotypen nach Mohs, an; sie sind schwach gelblich, werden an der Luft, besonders beim Trocknen bei 100° C., etwas dunkler, bleiben aber glänzend und durchsichtig; sie lösen sich nicht in Wasser, und schwierig in concentrirter Salzsäure oder in kaltem Alkohol, dagegen sind sie leicht in siedendem Weingeist löslich (Hinterberger).

Verwandlungen des Piperins: 1) Durch Wärme. Das Piperin ist nicht flüchtig, bei höherer Temperatur wird es zersetzt; es bilden sich je nach der Temperatur verschiedene Producte.

2) Durch Brom. Brom verwandelt das Piperin in ein eigenthümliches aber nicht näher untersuchtes Product (Gerhardt).

3) Durch Salpetersäure. Concentrirte Salpetersäure wirkt heftig auf Piperin ein, es entwickeln sich reichliche Dämpfe von salpetriger Säure, es zeigt sich ein eigenthümlicher, dem Bittermandelöl ähnlicher Geruch, und zugleich bildet sich ein braunes Harz, welches zum Theil auf der Säure schwimmt, zum Theil in der Flüssigkeit gelöst bleibt, und erst durch Zusatz von Wasser vollständig sich abscheidet. Wird die saure Flüssigkeit zur Entfernung des Säureüberschusses im Wasserbade abgedampft, so scheidet sich eine braune Substanz ab, welche sich in Kali mit schön blutrother Farbe löst, und beim Kochen damit eine flüchtige Base bildet, das Piperidin (s. d.). Bei längerem Kochen mit Salpetersäure soll Oxalsäure und Pikrinsäure bilden.

4) Durch Schwefelsäure. Concentrirte Schwefelsäure löst das Piperin in der Kälte mit blutrother Farbe; Wasser scheidet es aus der Lösung, wie es scheint, unverändert ab.

5) Durch Chromsäure. Wird Piperin mit doppelt chromsaurem Kali und Schwefelsäure destillirt, so entwickelt sich reichlich Kohlensäure, und es destillirt eine saure, das salpetersaure Silberoxyd reducirende Flüssigkeit über; der Rückstand zeigt einen schwachen Geruch nach bitteren Mandeln, abgedampft und mit Wasser und Alkohol behandelt, wird eine grünliche vollkommen amorphe Masse erhalten (Gerhardt).

6) Durch Kali. Piperin wird selbst beim Kochen mit sehr concentrirter Kalilauge nicht zersetzt; wird es aber mit Kalihydrat geschmolzen, so zeigt sich anfangs ein pfefferartiger Geruch, sobald die Masse ins Schmelzen kommt; später destillirt dann ein milchiges Wasser über, bei stärkerem Erhitzen entwickelt sich Wasserstoff unter Aufblähen der Masse, und zuletzt entweicht Ammoniak. Das milchige Destillat wird auf Zusatz von Säuren nicht klar. Der beim Schmelzen von Kali mit Piperin bleibende Rückstand löst sich nur theilweise in Wasser; aus der Lösung scheiden sich auf Zusatz von Salzsäure braune Flocken, welche beim Erhitzen für sich einen reichlichen kohligen Rückstand geben, und eine geringe Menge eines in farblosen Nadeln krystallisirenden Sublimats (Gerhardt). Die angegebenen Producte der Einwirkung von Kali auf Piperin sind nicht näher untersucht, nur ist nachgewiesen, dass sich Chinolin nicht unter denselben findet.

7) Durch Natron-Kalk oder Kali-Kalk. Durch die Einwirkung von schmelzendem Natron-Kalk oder Kali-Kalk wird Piperin leicht zersetzt; hierbei bilden sich nach der Temperatur und vielleicht nach den Gewichtsverhältnissen des Gemenges verschiedene Producte, wie die Untersuchungen von Wertheim und von Cahours ergeben.

Wertheim erhitzte ein inniges Gemenge von 1 Thl. Piperin und 3 bis 4 Thle. Natron-Kalk entweder bei einer Temperatur von 150^0 bis 160^0 C., oder bis über 200^0 C. Er erhielt im ersten Fall ein Destillat, welches mit Anderson's Picolin ($C_{12}\,H_7\,N$) identisch ist, und im Rückstand einen harzartigen Körper, $C_{128}\,H_{67}\,N_3\,O_{20}$; bei höherer Temperatur erhielt er noch mehr Picolin, dann Ammoniak und im Rückstand eine stickstofffreie Säure, $C_{58}\,H_{27}\,O_{14}$. Nach der Zersetzungsweise bei 150^0 C. schliesst Wertheim, dass das Piperin eine Verbindung von Picolin ($C_{12}\,H_7\,N$) mit einem Körper $C_{58}\,H_{30}\,NO_{10}$, seine Zusammensetzung also $C_{70}\,H_{37}\,N_2\,O_{10}$ sey. Beim Erhitzen bis 150^0 C. scheidet sich aus 2 Aeq. Piperin nur 1 Aeq. Picolin ab, und es bleibt der Körper $C_{128}\,H_{67}\,N_3\,O_{20}$, der, da er die Elemente von 1 Aeq. Piperin ($C_{70}\,H_{37}\,N_2\,O_{10}$

$+ C_{58} H_{30} NO_{10}$) enthält, als eine Art saures Salz von Picolin mit $C_{58} H_{30} NO_{10}$ angesehen werden kann, während das Piperin die neutrale Verbindung wäre. Ob das Zersetzungsproduct sich wieder mit Picolin zu Piperin vereinigen lasse, darüber fehlen Versuche.

$$\underbrace{C_{140} H_{74} N_4 O_{20}}_{\text{2 Aeq. Piperin}} - \underbrace{C_{12} H_7 N}_{\text{Picolin}} = C_{128} H_{67} N_3 O_{20} =$$

$$\underbrace{C_{70} H_{37} N_2 O_{10}}_{\text{Piperin.}} + C_{58} H_{30} NO_{10}.$$

Cahours hat durch Erhitzen von Piperin mit dem 2½ bis 3fachen Kali-Kalk (bei welcher Temperatur ist nicht angegeben) ein Destillat erhalten, welches nebst einer Spur eines neutralen Körpers, (der angenehm aromatisch, ähnlich den Verbindungen der Benzoylreihe, riecht, aber nicht weiter untersucht ist), zwei flüchtige Basen erhält, darunter das Piperidin.

Die genaueren Resultate von Wertheim und von Cahours sind folgende:

1) Wird ein inniges Gemenge von 1 Thl. Piperin mit 3 bis 4 Thln. Natron-Kalk (aus gleichen Theilen Natronhydrat und Kalkhydrat) in einer Retorte im Oelbade längere Zeit auf 150° bis 160° C. erhitzt, so destillirt eine beträchtliche Menge eines farblosen ölartigen Destillats über ohne alle Beimengung von Ammoniak, wenn nämlich die Temperatur von 150° bis 160° C. nicht überschritten ward. Das farblose ölartige Destillat zeigt dann alle Eigenschaften des reinen Picolins, und hat auch dessen Zusammensetzung; nur zeigt es den Unterschied, dass es, in nicht zu geringer Menge mit einem gleichen Volum Eiweiss gemengt, dieses zum Gerinnen bringt, doch meist nicht augenblicklich, sondern vielleicht erst nach 15 Minuten; trotz dieser geringen Verschiedenheit kann jedoch wohl nicht an der Identität dieses Products aus dem Piperin mit dem Picolin (s. d. Art.) von Anderson gezweifelt werden.

Wird das Gemenge von Natron-Kalk mit Piperin, statt nur auf 150° oder 160° C., auf 200° oder etwas darüber erhitzt, so geht noch mehr Picolin über; zugleich entweichen dann auch weitere und ammoniakalische Producte. Aber namentlich der Rückstand von der Destillation zeigt ein verschiedenes Verhalten, je nachdem schwächer oder stärker erhitzt wurde.

War das Gemenge nur auf 150° C. oder 160° erhitzt, aber hinlänglich lange, so ist der Rückstand zimmtbraun und während des Erhitzens weich, wird aber beim Erkalten hart und compact. Diese Masse enthält nun ausser unverändertem Piperin, welches nach längerem Erhitzen nur in sehr geringer Menge vorhanden seyn kann, Natron und Kalk und ein neues nicht flüchtiges Zersetzungsproduct des Piperins. Die Masse wird wiederholt mit grossen Mengen kalten Wassers behandelt, um alles Kali auszuziehen, dann wird durch kalten Alkohol das unveränderte Piperin daraus aufgelöst, und der Rückstand endlich mit überschüssigem heissen, mit viel Salzsäure versetztem Wasser behandelt; es entweicht viel Kohlensäure, und es scheiden sich braune Flocken ab, welche bei fortgesetztem Kochen zusammenballen, und zuletzt einen weichen dunkelbraunen Harzkuchen bilden, der mit kaltem Wasser abgespült, sogleich hart und spröde wird. Die Masse enthält noch viel Kalk, und wird deshalb nach dem Pulvern wiederholt mit

heissem Wasser und Salzsäure behandelt. Wiederholtes Pulvern und Ausziehen mit Wasser und Säure entfernt den Kalk, und das getrocknete Harz wird zuletzt in so viel heissem absoluten Weingeist gelöst, dass auch nach dem Erkalten alles gelöst bleibt; die erkaltete Lösung wird dann mit wenig Wasser gemengt, so dass sie eben anfängt sich zu trüben; ist dieser Punkt getroffen, so scheidet sich auf Zusatz von wenig Salzsäure der neue Körper als ein voluminöser flockiger Niederschlag von isabellgelber Farbe aus. Nach dem Auswaschen und Trocknen ist er ein blassgelbes geschmackloses Pulver, welches beim Reiben ausserordentlich stark elektrisch wird; etwas weniger wenn es bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum, als wenn es in der Wärme getrocknet ist, diese Substanz hat die empirische Formel $C_{128}H_{67}N_3O_{20}$; oder ihre rationelle Form ist: $C_{70}H_{37}N_2O_{10} + C_{58}H_{30}NO_{10}$.

Wird das Gemenge von Piperin mit Natron-Kalk über 200°C. erhitzt, so löst Wasser aus dem Rückstand in der Retorte ein Kalisalz, aus welchem beim Uebersättigen mit Salzsäure eine stickstofffreie Substanz, $C_{58}H_{27}O_{14}$, in gelben Flocken gefällt wird; diese Substanz ist nicht vollständig untersucht, weil sie nur in sehr geringer Menge erhalten wurde; ist die Zusammensetzung richtig, so ist die stickstofffreie Substanz $C_{58}H_{27}O_{14}$, und ist dann vielleicht bei höherer Temperatur aus dem stickstoffhaltenden Körper $C_{58}H_{30}NO_{10}$ entstanden, indem dieser Ammoniak (NH_3) abgab, und 4 Aeq. Sauerstoff aus dem Natronhydrat aufnahm, wobei sich dann Wasserstoff entwickeln musste, was, nach Gerhardt, beim Erhitzen von Piperin mit Alkalien stattfindet (Wertheim).

2) Wird 1 Thl. Piperin mit $2^1/_2$ bis 3 Thln. Kali-Kalk destillirt, so enthält das in der gut abgekühlten Vorlage gesammelte Destillat zwei flüchtige Basen und eine geringe Menge eines neutralen Körpers. Wird das Destillat mit festem Kalihydrat versetzt, so scheidet sich eine leichte ölige Flüssigkeit ab; diese mischt sich in allen Verhältnissen mit Wasser, für sich destillirt, geht etwa $^9/_{10}$ des Oels bei 105° bis 108° C., über, während gegen das Ende der Destillation der Siedepunkt plötzlich auf 210°C. steigt, und hier wieder stationär bleibt. Das zuletzt übergehende Product ist nicht weiter untersucht; das zuerst bei 105° bis 108° C. übergegangene Destillat ist ein neuer basischer Körper, das Piperidin (s. d.). *Fe.*

Piperoid, von *Piper* und εἴδειν, ähnlich seyn, nennt Bérol[1]) eine harzartige Substanz, welche durch Extraction der Ingwerwurzel mit Aether und Verdunstung des letzteren erhalten wird. Sie besteht aus einem gelben scharfen, geruchlosen, fixen Harze und einem aromatisch pfefferartig brennenden, flüchtigen Oele. *Wp.*

Pipette oder Saugröhre nennt man Röhren, welche dazu benutzt werden, um Flüssigkeiten aufzusaugen, und aus einem Gefäss in ein anderes zu transportiren, ohne die Gefässe selbst zu neigen oder zu bewegen. Je nach dem Zweck giebt man den Saugröhren sehr verschiedene Formen. Der bei den Weinküpern gebräuchliche Stechheber, Fig. 6. (s. f. S.), ist eine grosse Pipette, welche man durch das

---

[1]) Journ. de chim. med. 1834. T. X, p. 289.

Spundloch des Fasses in den Wein taucht und nachdem man das obere Ende durch Aufdrücken des Daumens verschlossen hat, mit ihrem Inhalt heraushebt. Sobald man durch Entfernung des Daumens der Luft von oben Zutritt gestattet, fliesst natürlich der Wein aus. In den Laboratorien fertigt man sich leicht Pipetten (um z. B. leichtere Flüssigkeiten, welche auf schwereren schwimmen, abzunehmen) indem man eine weite Glasröhre an ihrem unteren Ende zu einer Spitze mit feiner Oeffnung auszieht, an ihrem oberen Ende aber an eine enge Röhre löthet, welche zum Aussaugen der Luft dient (Fig. 7.). Soll die Pipette dazu benutzt werden, eine schwerere Flüssigkeit unter einer leichteren wegzunehmen, so ist es zweckmässig, auch an das untere Ende der weiten Röhre eine dünne anzulöthen, um durch Verminderung der eingetauchten äusseren Oberfläche die Menge der an der Röhre haftenbleibenden Flüssigkeit zu verringern. Man gelangt damit zugleich auch am besten in Gefässe mit engem Halse. Um dann das Instrument nicht zu lang zu machen, löthet man wohl ein dickwandiges, kurzes Stück Glasröhre zwischen die beiden dünnen Röhren und bläst jenes zu einer Kugel auf. Das Zusammenlöthen der Röhren erfordert einigen Zeitaufwand, man steckt daher wohl auch die engere mit Hülfe eines Korkes luftdicht in die weitere (Fig. 8.), und zwar so, dass jene etwa $1/2$ Zoll tiefer in diese hineinragt als der Kork, wodurch das Benetzen des Korkes von der Flüssigkeit beim Aufsaugen unmöglich gemacht wird. In dieser Form haben sie noch den Vorzug, sich besser reinigen zu lassen. Schneller als man Pipetten reinigt, kann man sich dieselben zu jedesmaligem Gebrauch vor der Glasbläserlampe aus kurzen Röhrenenden, zerbrochenen Probirgläschen und dergl. anfertigen, wenn man beide Enden nach einander stark erhitzt, das Glas etwas durch Zusammenschieben verdickt und zu langen Spitzen auszieht. Wenn man schwach, während des Ausziehens in die an einer Seite geschlossene Röhre bläst, so erhält man die Spitzen von beliebigem Kaliber. Das in der Mitte gebliebene Stück der weiten Röhre kann man leicht zu einer Kugel aufblasen, um den Inhalt zu vergrössern.

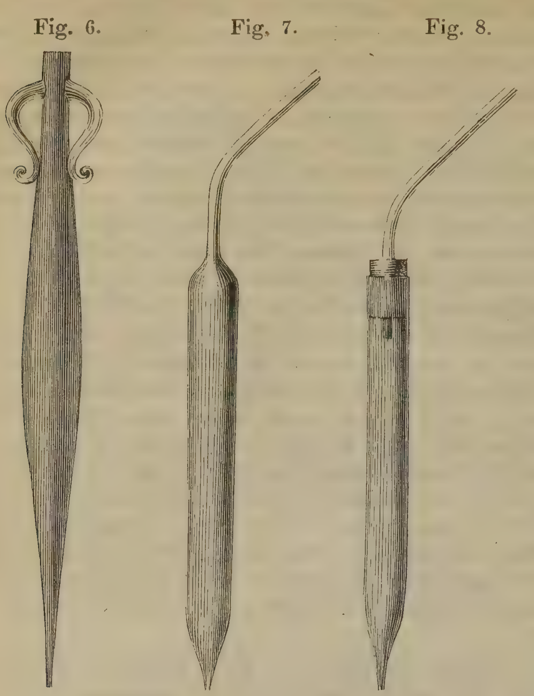
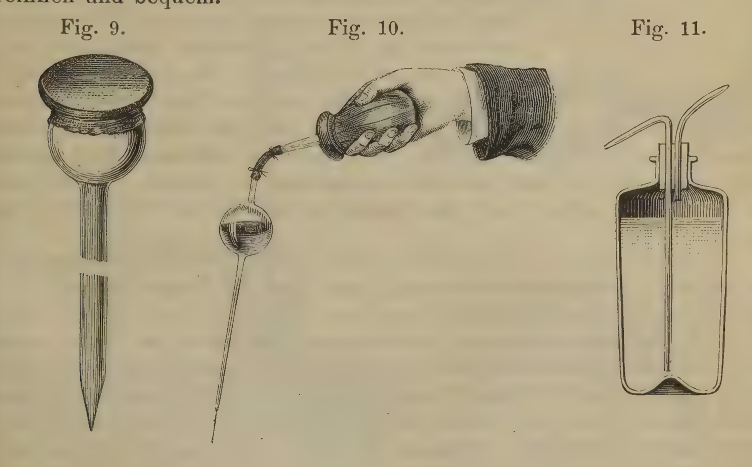


Fig. 6. Fig. 7. Fig. 8.

Es sind oft Flüssigkeiten aufzusaugen, deren Dämpfe das Hinwegnehmen der Luft mit dem Munde nicht gestatten. Zieht man das obere Ende der eben beschriebenen Pipetten lang und dünnwandig aus, so schmilzt es bei der Hitze einer einfachen Spirituslampe leicht zu. Man taucht nun das untere Ende in die Flüssigkeit und erwärmt die Kugel, die dadurch ausgedehnte Luft tritt durch die Flüssigkeit aus; sobald Abkühlung eintritt, wird die Flüssigkeit rasch aufgesaugt. Um die Pipette zu entleeren, kneift man mit dem Nagel den zugeschmolzenen Knopf an der oberen Spitze ab. Ist die Saugröhre von nicht zu engem Kaliber und starkwandig, so kann ein kleiner Kork gleich gut zum zeitweiligen Verschliessen und Oeffnen benutzt werden. Zu demselben Zweck bedient man sich auch wie Fig. 9. geformter Röhren. Ihr oberer Theil ist zu einer Kugel erweitert und der umgebogene Rand derselben mit einer Platte vulkanisirten Kautschuks überbunden. Drückt man diese mit dem Finger in die Kugel, so tritt Luft aus, und wenn beim Aufhören des Druckes die untere Spitze sich in einer Flüssigkeit eingetaucht befindet, so wird diese aufgesogen. Um grössere Mengen zu heben, setzt man, Fig. 10, einen Beutel von vulkanisirtem Kautschuk, wie man sie jetzt vielfach zu Spritzflaschen, statt der Klystirspritzen u. s. w. benutzt, auf eine Kugelröhre und kann durch völliges Zusammendrücken viel Luft auspressen, somit auch viel Flüssigkeit aufsaugen; sorgt man dafür, dass keine Flüssigkeit in den Kautschukbeutel gelangt, sondern nur die Kugel füllt, so sind diese Pipetten sehr reinlich und bequem.

Fig. 9. Fig. 10. Fig. 11.



Hat man grosse Mengen von Flüssigkeit aufzusaugen, so versieht man eine passende Flasche (Fig. 11.) mit einem Kork, der eine kurze Saugröhre und einen einfachen Heber trägt, das längere Ende des letzteren steckt in der Flasche, das kürzere, ragt seitlich hervor und wird in die Flüssigkeit getaucht; einmal angesogen, läuft die Flasche von selbst voll, soll sie entleert werden, so darf man nur durch Einblasen in die Saugröhre die Luft über der Flüssigkeit in der Flasche comprimiren.

Die graduirte Pipette hat eine sehr ausgedehnte Anwendung gefunden, seit die Maassanalysen für die quantitative Bestimmung vie-

ler Körper in Lösungen gebräuchlich geworden sind. Sie hat zweierlei Einrichtung. Entweder ist sie bestimmt, nur ein bestimmtes Volumen von Flüssigkeit abzumessen, in diesem Fall ist, wie Fig. 12 zeigt, das untere weite Ende, welches zu einer Spitze mit circa 1 Millimeter weiter Oeffnung ausgezogen ist, nicht so gross, dass es die ganze Flüssigkeitsmenge fassen kann, sondern dieselbe füllt noch einen Theil der engen oberen Saugröhre bis zu der mit einem Strich versehenen Stelle. Diese Röhre hat nicht über 3 Millimeter Durchmesser, so dass ein Tropfen Flüssigkeit sie schon merklich höher anfüllen würde.

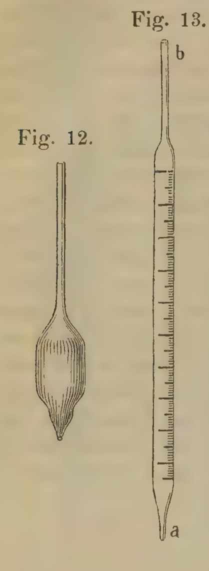


Fig. 12. Fig. 13.

Beim Füllen taucht man die untere Spitze in die Flüssigkeit und saugt etwas mehr davon auf als nöthig, verschliesst das obere Ende mit dem feuchten aber nicht nassen Finger und lässt, nachdem man das Instrument vertical gestellt und das Auge in gleiche Höhe mit der durch einen Diamantstrich versehenen Stelle gebracht hat, durch vorsichtiges Lüften des Fingers soviel Flüssigkeit ausfliessen, bis der untere Rand der dunklen Zone des Flüssigkeitsspiegels die Marke erreicht hat. Weil auf diese Weise das schärfste Ablesen möglich ist, sollte man alle Pipetten so graduiren, dass sie, soweit gefüllt, beim Oeffnen der oberen Röhre sofort die ganze beabsichtigte Flüssigkeitsmenge abfliessen lassen. Die an den Wänden hängenbleibende und sich nach längerer Zeit erst in der Spitze zu einem Tropfen sammelnde Flüssigkeit muss überschüssig seyn, damit man die Pipette nach dem Ablaufen der Flüssigkeit sogleich ohne weiteres entfernen kann, ohne Verlust zu erleiden oder dieselbe nachspülen zu müssen. Diese Art der Graduirung pflegt man das Graduiren auf Ablauf (*écoulement*) zu nennen.

Pipetten, welche dazu dienen sollen, um jede beliebige Quantität von Flüssigkeit abmessen zu können, giebt man die Gestalt von Fig. 13. Man wählt gewöhnlich Röhren von circa 60 Cub.-Cent. Inhalt, bei 12 — 15 Millimeter innerem Durchmesser, und theilt den Raum, welcher von 50 Grammen Wasser bei $+ 4^0$C. erfüllt wird, in 100 Grade, deren jeder somit $^1/_2$ Grm. Wasser enthält. Es ist schwierig, durch Lüften des Fingers, womit man die gefüllte Pipette verschlossen hat, genau bestimmte Mengen abfliessen zu lassen, man hat deshalb an der unteren Spitze einen Glashahn angebracht, der aber theuer ist und selten dicht hält. Mohr [1]) hat statt dessen vorgeschlagen, über die Spitze der Pipette ein kleines vulkanisirtes Kautschukrohr, dessen anderes Ende eine kurze Glasröhre trägt, zu schieben, und dann die Kautschukröhre durch Darüberschieben der parallelen Backen einer aus Messingdraht gebogenen Klemme wie Fig. 14 und 15 zeigt, zu schliessen. Damit die Klemme fest schliesst, wird der Draht in der Rundung platt geschlagen oder man giebt ihr die Form von Fig. 16, wo man ein beliebig starkes Federn der angeschraubten Backen durch die Form, welche man

[1]) Ann. der Chem. u. Pharm. Bd. 86, S. 129.

ihnen vor dem Anschrauben giebt, erzielen kann. Sie müssen auf der Innenseite halbrund gefeilt sein, damit sie die Kautschukröhre nur in einer Linie zusammendrücken. Soll Flüssigkeit ablaufen, so darf man nur auf die beiden Knöpfe drücken (Fig. 16). Es bietet keine Schwierigkeit, einzelne Tropfen abfliessen zu lassen. Die in einem Gestell befestigte Pipette, Fig. 17, braucht nicht gehalten zu werden, so dass man beide Hände frei behält. Das Ablesen kann mit Ruhe und Genauigkeit geschehen. Bolley[1]) schlägt vor, die nicht graduirte Kugel-Pipette, Fig. 18 (s. f. S.), oben an ihrem Saugrohr mit einem vulkanisirten Kautschukrohr zu versehen, sie daran mit einer der Mohr'schen Klemme ähnlichen Vorrichtung aufzuhängen, welche an einem Stative befestigt ist; durch Drehen derselben um ihre Axe verschliesst sie die Kautschukröhre vollkommen luftdicht. Man hängt die Pipette über einen mit der Probe-Flüssigkeit gefüllten graduirten Cylinder, öffnet die Klemme durch Druck auf die Knöpfe, saugt die Kugel der Pipette voll, lässt die Klemme sich schliessen

Fig. 15.

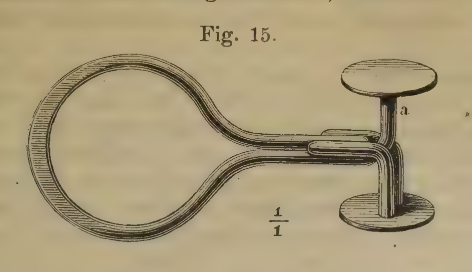


Fig. 17.

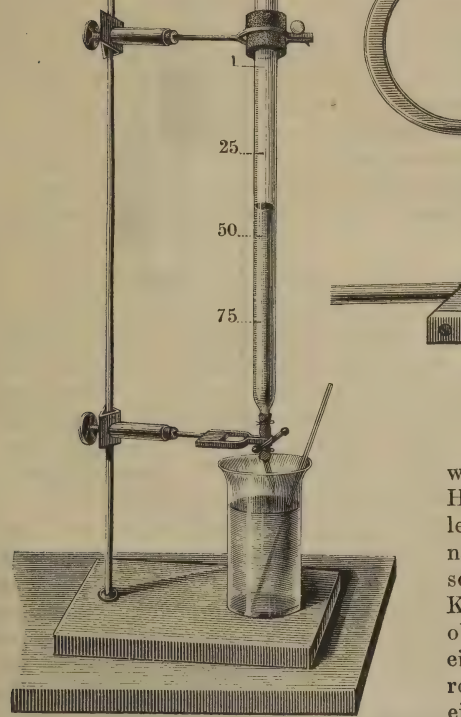


Fig. 14.

Fig. 16.

[1]) Dingler's polytechn. Journ. Bd. 132, S. 52.

und bringt die Pipette durch Drehen des Armes am Stativ über das Glas, welches die zu titrirende Flüssigkeit enthält, lässt so lange zulaufen als erforderlich, führt die Pipette zurück über den graduirten Cylinder und entleert dieselbe.

Dieser Apparat erfordert keine graduirte Pipette und kann für alle Flüssigkeiten gebraucht werden, während die Mohr'sche Vorrichtung keine Anwendung bei mangansaurem Kali finden kann, weil sie durch dasselbe zerstört wird, aber als einen grossen Uebelstand dieser Einrichtung muss man es betrachten, dass, wenn die Pipette nicht ganz gefüllt ist, jede Temperaturerhöhung Flüssigkeit austreten macht, was leicht selbst zu Wiederholung der Versuche zwingen kann. (Vergl. den Art. Titriren.)

Ettling[1]) hat eine Gaspipette empfohlen (Fig. 19.), mit deren

Fig. 18.

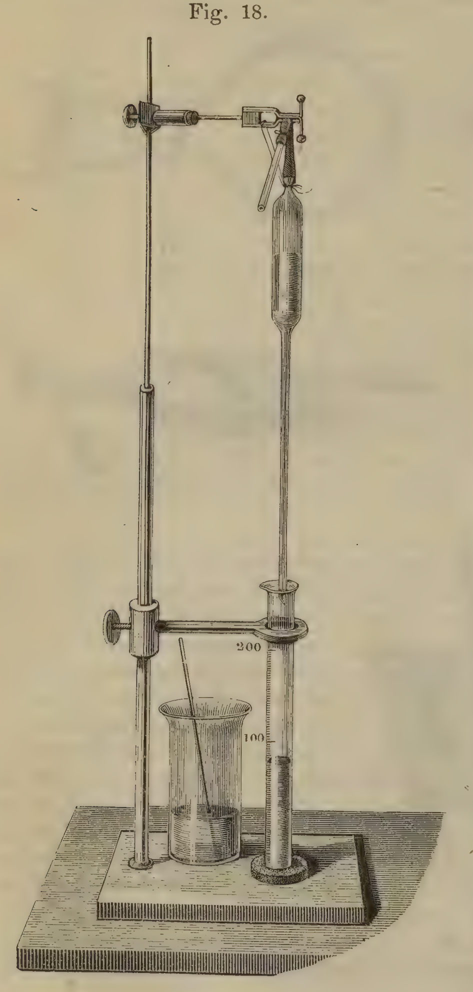
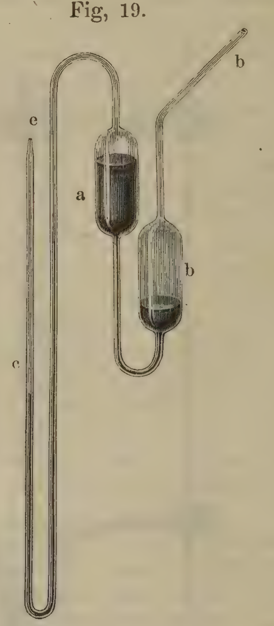


Fig. 19.



Hülfe man aus Cylindern, Messröhren u. dergl. leicht Gasarten herausnehmen und in andere Gefässe übertragen kann. Vor dem Gebrauch füllt man durch Eintauchen des Schenkels *c* in die Sperrflüssigkeit und Saugen bei *d* das Gefäss *a* mit der Sperrflüssigkeit, führt dann die Mündung *e* in die Röhre ein, aus der Gas entnommen werden soll, und

[1]) Ann. der Chem. Bd. 53. S. 141.

saugt wieder bei *d*, wodurch die Sperrflüssigkeit nach *b* geht, während das Gas an ihre Stelle tritt, und wenn *c* mit Sperrflüssigkeit gefüllt ist, beliebig aufbewahrt werden kann. Comprimirt man die Luft durch Einblasen bei *d*, so tritt das Gas bei *e* wieder aus. *V.*

Pistacit s. Epidot.

Pitoyin, Pitayin, Pitayn nennt Peretti [1]) ein aus der China Pitoya, welche wahrscheinlich mit *China bicolor* oder *China Tecamez* identisch ist, dargestelltes Alkaloid. Das Verfahren ist folgendes: der wässerige Extract der Rinde wird mit Alkohol ausgezogen, wobei gerbsaurer Kalk zurückbleibt. Die Tinctur versetzt man mit Wasser, destillirt den Alkohol ab und fügt der wässerigen Flüssigkeit Ammoniak hinzu. Der dadurch entstehende Niederschlag wird mit Aether behandelt, der Aether verflüchtigt und das Residuum mit Wasser digerirt, wovon das Alkaloid mit Hinterlassung färbender Substanzen aufgelöst wird. Die wässerige Lösung versetzt man mit Schwefelsäure und Thierkohle, entfernt den Ueberschuss an Säure durch kohlensauren Kalk und dampft zur Trockne ab. Aus dem Rückstande erhält man durch Behandlung mit Alkohol und Verdunsten desselben das schwefelsaure Pitoyin in fächerförmigen Krystallen.

Das Pitoyin an sich schmeckt wenig bitter, wohl aber die Lösung seiner Salze in Wasser und Alkohol. Es schmilzt bei + 100⁰ und verflüchtigt sich in höherer Temperatur theilweise in sehr bitteren Dämpfen, die sich zu prismatischen Krystallen condensiren. Von heisser concentrirter Salpetersäure wird es zersetzt. Es soll fiebervertreibend wirken. *Wp.*

Pittakall [2]) von *πίττα* und *το καλός*, wodurch einerseits das Vorkommen dieser Substanz im Pech, andererseits die schöne blaue Farbe derselben ausgedrückt werden soll. Das Pittakall wurde von Reichenbach entdeckt und findet sich in den bei der fractionirten Destillation des Buchenholztheeröls erhaltenen, specifisch schwersten Destillaten. Nähere Angaben über die Darstellung desselben sind von dem Entdecker nicht mitgetheilt. Man erkennt die Gegenwart des Pittakalls neben Picamar daran, dass, wenn man das Destillat mit Kalihydrat sättigt, und darauf Barytwasser zusetzt, das Oel, da wo es mit Luft in Berührung kommt, intensiv indigblau gefärbt erscheint. Diese Reaction wird, nach Reichenbach, nur durch Baryt hervorgerufen.

Aus seinen Lösungen niedergeschlagen, erscheint das Pittakall in festen, brüchigen, abfärbenden dunkelblauen Massen, auf den Bruchflächen matt und ganz dem Indigo ähnlich; durch den Strich erhält es vollkommenen Metallglanz, von Kupferroth bis Messinggelb. Es ist geruch- und geschmacklos, nicht flüchtig; in höherer Temperatur wird es verkohlt ohne Verbreitung eines ammoniakalischen Geruchs. In Wasser scheint das Pittakall unlöslich zu seyn, sowie auch in Alkohol und Aether, in verdünnter Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure löst es sich ohne Zersetzung; durch Salpetersäure wird es zersetzt. Essigsäure löst es mit morgenrother Farbe; Alkalien schlagen daraus das

---

[1]) Gaz. eclett. 1835. Nro. 8; Journ. de pharm. Octbr. 1835, p. 515.
[2]) Schweigg. Journ. f. Chem. u. Phys. Bd. LXVIII, S. 1.

unveränderte Pittakall wieder nieder. In Alkalien ist es absolut unlöslich. Es lässt sich mittelst Zinnsalz und essigsaurer Thonerde auf Baumwolle und Leinen fixiren und ertheilt diesen Stoffen eine dauerhafte blaue Farbe, welche durch Licht, Wasser, Seife, Ammoniak, Urin und Wein nicht verändert wird. Die Zusammensetzung des Pittakalls ist nicht ermittelt. *Gr.*

Pittizit syn. mit Eisenpecherz.

Plagionit (von πλάγιος, schief, in Bezug auf die monoklinoëdrische Gestalt), ein zu Wolfsberg am Harze vorkommendes Schwefel-Antimonblei, welchem, nach den Analysen von H. Rose und Kudernatsch, die Formel $4\,PbS\,.\,3\,SbS_3$ zukommt. Von schwärzlich bleigrauer Farbe und einem specif. Gew. = 5,4. Schmilzt sehr leicht. Vor dem Löthrohr auf Kohle oxydirend behandelt, hinterlässt es zuletzt nur metallisches Blei, indem sich Antimon und Schwefel verflüchtigen. *Th. S.*

Plasma. Ein lauchgrüner, stark durchscheinender Chalcedon (s. d.), den die Alten häufig zu Gemmen, Siegelringen u. s. w. verarbeiteten. Daher sein Name (πλάσμα, Bildwerk). *Th. S.*

Platammonium und Verbindungen s. Platinbasen.

Platin[1]). Einfacher, zu den Schwermetallen gezählter Körper. Das Platin wurde in der Mitte des vorigen Jahrhunderts in dem goldhaltigen Sande mehrerer Flüsse Amerikas gefunden; wegen seiner dem Silber ähnlichen Farbe erhielt es den Namen Platina, ein Diminutivum vom spanischen Namen des Silbers Plata. Der Engländer Wood brachte es 1741 nach Europa und der spanische Mathematiker

---

[1]) Literatur: Th. Scheffer: Abhandl. d. Schwed. Ak. d. Wissensch. 1755. Bd. 14, S. 275. Marggraf: Chymische Schriften, Berlin 1761, Bd. 1., S. 1. Bergmann: Opusc. 2, S. 166. Berzelius, Pogg. Annal. Bd. 13, S 435 u. 527; Bd. 15, S. 208; Schweigg. Journ. 7, S. 55; 34, S. 81. Guyton: Gilb. Annal. 1, S. 369; 36, S. 301. Rochon: ebendaselbst Bd. 4, S. 284. Descotils, ebendas. Bd. 27, S. 231. Proust: Scheerer's Journ. 7, S. 526. Fourcroy u. Vauquelin: Gilb. Annal. Bd. 19, S. 122; Bd. 24, S. 209. Vauquelin: ebendas. Bd. XXIV, S. 406; Bd. XXV, S. 206. Schweigg: Bd. 20, S. 394 und 451. E. Davy: ebendas. Bd. 10, S. 382; Bd. 31. S. 340. Tennant: Gilb. Annal. Bd, 19, S. 118 u. 254. Wollaston: ebendas. Bd. 19, S. 126 und 255; Bd. 36, S. 303: Pogg. Annal. Bd. 15, S. 299; Bd. 16, S. 158. Cloud: Gilb. Annal. Bd. 77. S. 253. Barruel: Philos. Mag. 1822, S. 171. Laugier: *Annal. de Chem. et Phys.* T. 39, S. 289; Pogg. Annal. Bd. 7, S. 517. Boussingault: ebendas. Bd. 7, S. 520. Breithaupt: ebendas. Bd. 8, S. 500. Osann: ebendas. Bd. 8, S. 505; Bd. 11, S. 311; Bd. 13, S. 283; Bd. 14, S. 329; Bd. 15, S. 158, Humboldt: Karsten's Archiv Bd. 17, S. 322; Pogg. Annal. Bd. 7, S. 515; Bd. 10, S. 487. Berzelius: Schweigg. Journ. Bd. 7, S. 55; Bd. 34 S. 81; Pogg. Annal. Bd. 13, S. 435, 527, 564. Kupffer: ebendas. Bd. 16, S. 284. Villain: ebendas. Bd. 31, S. 16 u. 590. G. Rose: ebendas. Bd. 31, S. 673. Sobolewsky: ebendas. Bd. 33, S. 99. Wrede: ebendas. Bd. 34, S. 380. Svanberg: ebendas. Bd. 36, S. 471; Journ. f. prakt. Chem. Bd. 31, S. 167. Hartmann: Pogg. Annal. Bd. 55. S. 526. Döbereiner: Schweigg. Journ. Bd. 38, S. 322; Pogg Annal. Bd 28, S. 180; Bd. 36, S. 308 u. 458; Bd. 37, S. 545; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 14, S. 251. Claus: Journ. f. prakt. Chem. Bd. 32, S. 479. Jahresb. v. Liebig u. Kopp f. 1847/48; S. 1152; das. f. 1850, S. 698. Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 64. S. 294.

Antonio de Ulloa, welcher das Metall 1736 in Brasilien entdeckte, beschrieb es zuerst etwas näher. Als eigenthümliches Metall ist es zuerst von Waston in den *Philos. trans.* v. 1750, sowie 1752 von Schaffer, Director der Münze in Stockholm, erkannt und beschrieben worden. Später wurde es vorzüglich von Tenant, Wollaston, Berzelius, Osann, Döbereiner, Laugier u. A. untersucht. Chemisches Zeichen: Pt. Atomgewicht: 1232,08 (Berzelius).

Das Platin findet sich nur gediegen und zwar rein, mit Palladiumkörnern gemengt, in Brasilien; ferner in Verbindung mit Palladium, Rhodium, Ruthenium, Iridium, Osmium, Eisen, Kupfer und Blei, und bisweilen auch Silber, und gemengt mit Körnern von Osmiumiridium, Gold, Titaneisen, Chromeisenstein, Hyacinth, Spinell und Quarz, mit Goldamalgam, im rohen Platinerz (s. d. Art.) oder im Platinsande. Dieser findet sich meistens in Flüssen und aufgeschwemmtem Lande. Man fand das Platin zuerst im goldführenden Sande des Pintoflusses in Brasilien, nachher auch an mehreren anderen Orten, sowohl in Brasilien, in den Provinzen Matto grosso und Minas Geraes, als in Columbien, in der Provinz Barbadoas und Chaco, Mexico und auf St. Domingo im Sande des Flusses Jacky in neuerer Zeit auch auf Borneo und dem westlichen Abhange des Urals in Sibirien. Am letzteren Orte ist es erst im Jahre 1822, und zwar in weit bedeutenderer Menge als in Brasilien aufgefunden worden. In anstehendem Gesteine ist es bis jetzt nur an einem Orte, von Boussingault, angetroffen worden, nämlich in den Goldgruben bei Santa Rosa in Antioquia in Südamerika, wo es, nebst Gold, in einem Gange von verwittertem Syenit vorkommt. Im Ural scheint die primäre Lagerstätte des Platins ein Serpentin zu seyn, welcher durch geologische Ereignisse zerstört und weggewaschen wurde, mit Zurücklassung der darin enthaltenen schweren Mineralien, wie z. B. Chromeisenstein, Titaneisen, Zirkone, Hyacinthe. Man findet bisweilen Platinkörner, die auf Stücken von Chromeisenstein aufgewachsen sitzen, und umgekehrt füllt dieser die Vertiefungen in Platinstücken aus. Da nun aber diese Mineralien in nicht platinhaltigem Serpentin vorkommen, so liegt die Vermuthung nahe, dass sie, nebst dem begleitenden Platin, ursprünglich in dieser Gebirgsart enthalten gewesen sind.

Das Platin findet sich ferner, nach Patterson, im Goldsande von Californien, und zwar in derselben Menge, wie in Südamerika; auch in Rutherford-County in Nordamerika hat man unter dem Waschgold Platinkörner gefunden. Der Goldsand des Rheines hält, nach Döbereiner, $^1/_{2400}$ Platin; in sehr geringer Menge findet es sich, nach Wrede, am Harz, nach Villain in Frankreich, nach Vauquelin in Spanien, nach Mallet im Goldsande der Grafschaft Wicklow in Irland, und, nach Molnar, in dem goldhaltigen Sande von Ohlápian in Ungarn, wo es, auf kleinen Magneteisenkrystallen aufgewachsen, vorkommt. Endlich hat Pettenkofer gezeigt, dass alles im Handel vorkommende Silber platinhaltig, das Platin demnach ein sehr weit verbreitetes Metall ist. Ueber die Gewinnung und Darstellung des Platins siehe d. Art. Platinerz.

Das zu dichten Massen vereinigte Platin ist sehr geschmeidig und hat eine grauweisse Farbe, die zwischen der des Silbers und Zinns liegt. Wenn es frei von Iridium ist, lässt es sich wie Gold und Silber in sehr feinen Draht ziehen und zu sehr dünnen Blättchen ausschlagen

Das vollkommen reine Platin ist viel weicher als Silber und sehr politurfähig. Im gewöhnlichen Zustande, wo es ein wenig Iridium hält, wodurch es indessen härter und dauerhafter wird, lässt es sich, für sich allein, zu Draht von $^1/_{1940}$ Zoll Dicke, aber in die Mitte eines Silberdrahtes eingeschlossen, bis zu $^1/_{5000}$ und selbst bis zu $^1/_{30000}$ Zoll Durchmesser ausziehen; nur ist in diesem Falle der Draht in längeren Stücken nicht zusammenhängend. Nach Sickingen trägt ein Platindraht von 0,89 Linie Durchmesser ein Gewicht von 225 Pfund, ehe er reisst. Wollaston fand, dass Drähte von Platin, Gold und Eisen, von gleicher Stärke, zum Zerreissen die den Zahlen 590, 500 und 600 entsprechenden Gewichte bedürfen, dass mithin Platin fast dieselbe Festigkeit wie Eisen besitzt. Ein geringer Gehalt an Iridium vermehrt seine Härte, so dass sie die des Kupfers übersteigt, aber der des Eisens nachsteht, und vermindert seine Ductilität. Im Zustande der feinsten Vertheilung, wie es als Platinschwamm und Platinschwarz (siehe diese Art.) erhalten wird, bildet das Platin im ersteren Falle eine aschgraue, lockere, schwammige Masse, im andern Falle ein zartes, schweres, sammtschwarzes Pulver; in beiden Fällen lässt sich durch Druck Metallglanz hervorrufen.

Die specifische Wärme des Platins ist nach Regnault = 0,03243, nach Dulong und Petit = 0,0314. Das specif. Gew. variirt zwischen 21 und 22; Wollaston bestimmte dasselbe zu 21,55 Berzelius zu 21,45 und Klaproth fand es = 21,74. Nach Lavoisier und La Place zeigt das Platin bei seiner Erwärmung von 0⁰ bis 100⁰ eine lineare Ausdehnung von $^1/_{1167}$, nach Troughton von $^1/_{1008}$, nach Dulong und Petit von $^2/_{1131}$ seiner Länge bei 0⁰. Das Platin widersteht, ohne zu schmelzen, dem heftigsten Essenfeuer; es erweicht jedoch in der Weissglühhitze und lässt sich schweissen. In der durch Sauerstoffgas angefachten Weingeistflamme, oder vor dem Knallgasgebläse schmilzt es; ebenso zwischen zwei Kohlenspitzen, welche als Entlader einer kräftigen galvanischen Säule dienen; man kann auf diese Weise in wenigen Augenblicken Platinmassen schmelzen, die mehrere Gramme wiegen. Bei einer gewissen Temperatur geräth es dabei ins Kochen und sprüht Funken umher, ähnlich dem verbrennenden Eisen, jedoch weit weniger glänzend. Lässt man Aether in einer Spirituslampe brennen und leitet in die Flamme Sauerstoffgas, so gelingt es, starken Platindraht zu erbsengrossen Kugeln zusammen zu schmelzen. Oft findet man auf der Oberfläche der erkalteten Kugeln Tröpfchen eines farblosen Glases, welches geschmolzene Kieselsäure ist, die von dem mit dem Platin verbunden gewesenen Kiesel herrührt. — Das Platin kommt bisweilen in natürlichen Krystallen des tesseralen Systems vor; ausser dem Würfel hat man bis jetzt noch keine andere Form beobachtet.

Das Platin oxydirt sich bei keiner Temperatur für sich; es wird auf nassem Wege nur von Salzbildern oder von solchen Flüssigkeiten angegriffen, aus denen jene entwickelt werden können, wie z. B. von Königswasser. Auf trockenem Wege wird es von kaustischen Alkalien oxydirt, wenn sie zugleich mit der Luft in Berührung sind, und von Salpeter, wenn man es damit schmilzt. Gewalztes Platin wird von Schwefel, Phosphor und Arsenik weniger leicht angegriffen, das schwammige dagegen verbindet sich leicht mit diesen Metalloiden zu schmelzbaren und spröden Verbindungen. Eine Mischung von Kohle und

Kieselsäure greift beim Glühen das Platin ebenfalls an. Ueber die Eigenschaft des Platins, katalytische Wirkungen auszuüben, s. d. Art. Platinschwarz.

Das Platin findet die mannigfaltigste Anwendung und ist insbesondere für den Chemiker von der höchsten Wichtigkeit und gradezu unentbehrlich geworden. Seine Härte, seine Dehnbarkeit, vermöge welcher es zu den dünnsten Blechen ausgewalzt und zu den feinsten Drähten ausgezogen werden kann, seine Fähigkeit, den stärksten einfachen, chlorfreien Säuren zu widerstehen, sowie seine Festigkeit und Unschmelzbarkeit machen das Platin zu chemischen und technischen Apparaten, zu Schmelztiegeln, Retorten, Schalen u. s. w. vorzüglich tauglich. Das meiste Platin wird zu den grossen Destillationsgefässen, welche in den Schwefelsäurefabriken zur Concentration der Schwefelsäure verwendet werden, sowie zu grossen Auflösungsgefässen bei einer Art der Silberscheidung verarbeitet. Die höchst mannigfaltige Anwendung der verschiedenen Platingeräthe in den chemischen Laboratorien ist hinlänglich bekannt. — In Russland werden Münzen aus Platin geprägt; ferner verwendet man dieses schätzbare Metall zur Verfertigung von Galanteriewaaren, Uhrketten, Dosen etc., zum Ueberzuge von Porcellan und Metallen, zum Plattiren oder Platiniren, und besonders noch als schwammige Masse zu Feuerzeugen (s. Art. Platinschwamm).

Ueber die Behandlung der Platingeräthschaften mag noch Folgendes gesagt seyn: Man darf dieselben nicht zwischen Kohlen der Einwirkung des freien Feuers aussetzen, weil die Kieselerde aus der Asche der Kohlen damit Kieselplatin bildet. Die Platintiegel werden deshalb in hessische Tiegel, und zwar in ein Bett von Magnesia gestellt, wenn man, wie beim Aufschliessen von Silicaten, genöthigt ist, die darin befindlichen Substanzen einem sehr kräftigen Kohlenfeuer auszusetzen. Ferner darf die Flamme der Spirituslampe keine Kohle an den Wänden des Platintiegels ablagern, weil sonst leicht Kohlenplatin entsteht und die Oberfläche rauh wird. Weder leicht schmelzbare Metalle, noch Gemische, aus welchen beim Glühen solche Metalle reducirt werden, darf man darin glühen, weil die Metalle mit dem Platin leicht zu Legirungen zusammenschmelzen. Ebensowenig darf man Substanzen darin glühen, welche Chlor, Jod, Brom, Schwefel, Phosphor ausgeben, auch nicht Jodide, Bromide und Schwefelalkalimetalle. Kalihydrat und Salpeter greifen die Tiegel stark an, weshalb man das Schmelzen dieser Substanzen in Silbertiegeln vornehmen muss.

Um die gebrauchten Platintiegel von anhängendem Eisenoxyde und ähnlichen Unreinigkeiten zu befreien, bestreicht man sie mit einem Gemenge von gleichen Theilen gepulverten Borax und Weinsteinsalz, glüht sie bis zum Schmelzen des Flusses und stellt sie einige Stunden in verdünnte Schwefelsäure, welche den Fluss löst (Wollaston) oder man erhitzt, nach Gmelin, in dem zu reinigenden Tiegel zweifach-schwefelsaures Kali und wascht mit Wasser ab. *Gr.*

Platin; Bestimmung desselben und Trennung von anderen Metallen. Zur qualitativen Unterscheidung des Platins von anderen Metallen benutzt man entweder die Unlöslichkeit des metallischen Platins in allen Säuren, mit Ausnahme des Königswassers, und solcher Mischungen, die Chlor entwickeln können, oder die Fäll-

barkeit desselben durch Schwefelwasserstoff aus sauren Lösungen, oder endlich die vollständige Fällung desselben durch Chlorkalium und Chlorammonium. Es ist aber wohl zu merken, dass das Platin, wenn es mit einer beträchtlichen Menge eines in Salpetersäure löslichen Metalles verbunden ist, sich selbst in Salpetersäure mit auflöst, so dass man nur chemisch reines Platin als unlöslich in Salpetersäure betrachten kann. Die Auflösungen des Platinchlorürs können besonders leicht an dem charakteristischen grünen Niederschlag erkannt werden, welchen Ammoniak in denselben hervorbringt. Durch Erhitzen mit Königswasser verwandelt sich das Chlorür in Platinchlorid, welches in seinen Auflösungen leicht durch das Verhalten gegen Kali und Ammoniak erkannt wird, und zwar an dem hierbei entstehenden gelben Niederschlage. Ist die Auflösung des Platins in Königswasser sehr sauer, so braucht man nur reines oder kohlensaures Kali oder Ammoniak hinzuzufügen, um den gelben Niederschlag zu erhalten; ist sie neutral, so muss man entweder eine concentrirte Auflösung von Chlorkalium oder Chlorammonium hinzu setzen, oder die Lösung durch Chlorwasserstoffsäure etwas ansäuern. Die Gegenwart von flüchtigen organischen Substanzen, wenn sie nicht in zu grosser Menge zugegen sind, hindert diese Fällung nicht. — Hat man aus einer alkoholischen Platinchloridlösung durch längeres gelindes Erwärmen den Alkohol fast gänzlich verjagt, so wird nachher in der wässerigen Lösung durch eine Auflösung von Quecksilbercyanid ein weisser, voluminöser Niederschlag erzeugt. Da nun in Auflösungen von Platin, welche keine organische Substanzen enthalten, durch Quecksilbercyanid kein Niederschlag entsteht, so könnte in diesem Falle das Platin mit Palladium verwechselt werden. Durch Glühen des entstandenen Niederschlags und Auflösen desselben in Königswasser kann das Platin jedoch leicht an seinen charakteristischen Reactionen erkannt werden.

Bezüglich der quantitativen Bestimmung des Platins kann man sich seines Verhaltens gegen viele reducirende Substanzen bedienen, durch welche dasselbe aus seinen Auflösungen regulinisch niedergeschlagen wird. So kann man es durch Quecksilber oder salpetersaures Quecksilberoxydul niederschlagen; das gefällte Platin ist dann quecksilberhaltig; es wird ausgewaschen und getrocknet, darauf stark geglüht und gewogen. Die beste Methode, das Platin aus seinen Auflösungen quantitativ zu bestimmen, ist folgende: Man concentrirt die saure Auflösung des Platins, versetzt sie darauf mit einer recht concentrirten Lösung von Chlorammonium, und fügt alsdann soviel starken Alkohol zu, dass das gebildete Doppelsalz von Platinchlorid und Chlorammonium sich vollkommen niederschlägt, wäscht mit salmiakhaltendem Alkohol aus, glüht den getrockneten Niederschlag und bestimmt das Gewicht des metallischen Platins.

Beim Glühen des Niederschlages muss man sehr vorsichtig seyn, weil mit den entweichenden Dämpfen leicht Theilchen des unzersetzten Doppelsalzes und selbst auch etwas fein zertheiltes Platin mechanisch mit fortgerissen werden. Diesen Verlust vermeidet man am besten dadurch, dass man den Niederschlag, im Filter eingewickelt, im Tiegel mit aufgelegtem Deckel lange mässig erhitzt, bis zuerst das Filter verkohlt ist und bei etwas stärkerer Hitze Chlor und Chlorammonium entweichen. Darauf wird bei halbgeöffnetem Tiegel die Filterkohle auf gewöhnliche Weise bei stärkerer Hitze verbrannt. — Das

Glühen selbst geschieht am besten in einem kleinen Porcellantiegel, da sich, bei Anwendung eines Platintiegels, immer etwas Platin mit der Masse des Tiegels verbindet.

Hat man beträchtliche Mengen des Platindoppelsalzes, so gelingt die Reduction durch blosses Erhitzen selten. Man befördert alsdann die vollständige Zersetzung auf die Weise, dass man auf das Salz vor oder während des Glühens einige Krystalle von Oxalsäure legt. Am vollständigsten geschieht die Reduction in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas, aber erst nachdem man das Salz sorgfältig auf die oben beschriebene Weise allein geglüht hat, da ohne diese Vorsicht durch starkes Stäuben ein Verlust entsteht.

Vollständiger noch, als durch Chlorammonium, kann das Platin durch Chlorkalium gefällt werden, wobei man ganz in derselben Weise verfährt, wie bei der Fällung durch Salmiak; man hat beim Erhitzen weniger einen Verlust an Platin zu befürchten. Nach dem Glühen muss man den Rückstand mehrmals mit heissem Wasser auswaschen, um das dem Platin beigemengte Chlorkalium zu entfernen. Eine ganz vollständige Zersetzung des Kaliumplatinchlorids wird jedoch durch Glühen nur sehr schwierig bewirkt, weshalb man bei nicht einmal sehr beträchtlichen Mengen das Glühen in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas vorzunehmen hat.

Was die Trennung des Platins von anderen Metallen betrifft, so kann hier nur der Trennung desselben vom Silber ausführlicher gedacht werden; in Bezug auf die Trennung des Platins von den sogenannten Platinmetallen muss auf den Artikel „Platinerze“ verwiesen werden.

Die genaueste und leichteste Methode, um aus einer Legirung von Platin und Silber beide Metalle abzuscheiden und zu bestimmen, ist die durch Behandeln der Legirung mit Schwefelsäure. Man übergiesst dieselbe, am besten in einer geräumigen Platinschale, mit reiner concentrirter Schwefelsäure, die mit dem halben Gewichte Wasser verdünnt seyn darf, und erhitzt sie damit so lange, bis keine Gasentwickelung mehr stattfindet, und die Schwefelsäure in dicken Dämpfen sich zu verflüchtigen anfängt. Die saure Lösung des schwefelsauren Silberoxydes verdünnt man mit so viel heissem Wasser, dass kein Theil des Salzes ungelöst bleibt, kocht das rückständige Platin mit Wasser aus, behandelt es noch einmal mit concentrirter Schwefelsäure, und wascht mit heissem Wasser so lange aus, bis die abfiltrirte Flüssigkeit nicht mehr durch Chlorwasserstoffsäure getrübt wird. Das Platin wird nach dem Glühen gewogen und das Silber als Chlorsilber bestimmt.

Von sehr vielen aufgelösten Metallen, namentlich von allen denen, deren Chlorverbindungen in Alkohol löslich sind, wie z. B. von Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Zink, Kupfer, Quecksilber u. s. w., kann das Platinchlorid durch gehörige Behandlung mit Chlorammonium oder Chlorkalium getrennt werden. — Da durch Schwefelwasserstoffgas das Platin aus sauren Lösungen als Schwefelmetall niedergeschlagen wird, sobald die Lösung keinen Alkohol enthält, so könnte man dasselbe auf diese Art von allen, aus sauren Lösungen durch Schwefelwasserstoffgas nicht fällbaren Metalloxyden trennen; da ferner das Schwefelplatin in einem Ueberschusse von Schwefelammonium löslich ist, so könnte es hierdurch von den Metallen getrennt werden, deren Schwe-

felverbindungen im Ueberschusse des Schwefelammoniums unauflöslich sind. Doch ist es in jedem Falle besser, dasselbe als Doppelsalz von Platinchlorid und Salmiak oder Chlorkalium zu fällen, und es so von anderen Oxyden in Auflösungen zu trennen. *Gr.*

Platinamalgam s. Amalgame.

Platinamin s. Platinbasen, S. 566.

Platinbasen[1]. Die Behandlung des Platinchlorürs mit Ammoniak bildet den Ausgangspunkt für die Darstellung sehr mannigfaltiger und höchst interessanter Verbindungen, mit deren Darstellung und Untersuchung sich vorzüglich Magnus, Gros, Reiset, Peyrone, Raewsky und Gerhardt beschäftigt haben. Es bilden sich hierbei mehrere Reihen von Salzen, welche man, zur Unterscheidung von einander, nach ihren Entdeckern benannt hat; in jedem derselben nimmt man ein eigenthümliches, platinhaltiges Radical und dem entsprechend eine eigenthümliche Platinbase an. Man unterschied bisher fünf besondere Platinbasen:

1) Platinbase der Gros'schen Salze: $PtClH_6N_2 + O$ oder $PtClH_2N, NH_4O$.
2) Erste Reiset'sche Platinbase: $PtH_6N_2 + O$ „ PtH_2N, NH_4O.
3) Zweite „ Platinbase: $PtH_3N + O$ „ $\left.\begin{matrix}Pt\\H_3\end{matrix}\right\}NO$.
4) Erste Raewsky'sche Platinbase: $Pt_2ClO_3H_{12}N_4 + O_2$.
5) Zweite „ Platinbase: $Pt_2Cl_2O_2H_{12}N_4 + O_2$.

Manche Chemiker, welche die Peyrone'schen Salze als von den Reiset'schen verschieden betrachten, nehmen dann auch noch eine Peyrone'sche, mit der ersten Reiset'schen Base isomere Platinbase an. Ueberhaupt sind die Ansichten der Chemiker über die rationelle Zusammensetzung dieser Salze, sowie der darin angenommenen Basen noch sehr verschieden. In den Gros'schen Salzen wird von manchen Chemikern ein in seinem chemischen Verhalten dem Ammonium gleichendes Radical: $PtClH_6N_2$, angenommen. Man hat nämlich:

Chlorwasserstoffsäure-Salz (Chlorür) .	$PtClH_6N_2 . Cl$.
Salpetersäure-Salz	$PtClH_6N_2O . NO_5$.
Schwefelsäure-Salz	$PtClH_6N_2O . SO_3$,
Oxalsäure-Salz	$PtClH_6N_2O . C_2O_3$.

Nach Liebig lässt sich in diesen Verbindungen ein dem Platinchlorid: $PtCl_2$, analoges Platinsalz annehmen, in welchem das zweite Aequivalent Chlor durch Amid ersetzt ist, also ein Platinchloramidid (Platinamichlorid): $PtClH_2N$ oder $PtClAd$. Dies ist nun in dem Chlorür mit Salmiak, in dem Salpetersäure-, Schwefelsäure-, Oxalsäure-Salz etc. mit salpetersaurem, schwefelsaurem, oxalsaurem etc. Ammo-

---

[1] Literatur: Magnus, Annal. der Physik, Bd. XIV, S. 242; Gros, Annal. der Chem. und Pharm. Bd. XXVII, S. 241; Reiset, ebend. Bd. XXXVI, S. 111, und Bd. LII, S. 262; Peyrone, ebend. Bd. LI, S. 1, und Bd. LV, S. 205; Raewsky, ebend. Bd. LXIV, S. 309, und Bd. LXVIII, S. 315; Berzelius, ebend. Bd. XXXVIII, S. 358; Gerhardt, Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. LXXVI, S. 307; Compt. rend. XXXI, p. 241; Comptes rend. par Laurent et Gerhardt, 1850, p. 273 ff.

niumoxyd verbunden, wonach man ihre Formeln folgendermaassen schreiben kann:

Chlorür	$Pt\,Cl\,Ad + NH_4Cl$.
Salpetersäure-Salz .	$Pt\,Cl\,Ad + NH_4O . NO_5$.
Schwefelsäure-Salz .	$Pt\,Cl\,Ad + NH_4O . SO_3$.
Oxalsäure-Salz . .	$Pt\,Cl\,Ad + NH_4O . C_2O_3$.

Gegen diese Ansicht ist von manchen Seiten die Thatsache geltend gemacht worden, dass aus jenen Salzen weder das Chlor, noch das Platin durch die gewöhnlichen Reagentien nachgewiesen werden können; indessen kann man dagegen bemerken, dass sich auch viele andere Salze in demselben Falle befinden, z. B. das oxalsaure Chromoxydkali und manche schwefligsaure und unterschwefligsaure Salze, sowie manche Cyanüre. Nachdem sich die Theorie der gepaarten Verbindungen allgemeinere Geltung verschafft und Reiset die Verbindung: $Pt\,Cl\,H_6N_2$ oder $Pt\,Cl + 2\,H_3N$ entdeckt hatte, änderte Berzelius die Ansicht von Liebig und Gros über die Constitution der fraglichen Platinsalze dahin ab, dass er dieselben für die Salze einer Base oder eines Radicals nahm, bestehend aus Ammoniumoxyd oder Ammonium, gepaart mit $Pt\,Cl\,H_2N$, das ist, wenn man will, mit Platinchloramidid oder mit Platinamichlorid. Man erhält alsdann für obige Salze die Formeln:
Chlorür . . . . . . $Pt\,Cl\,H_2N, NH_4Cl$ oder $Pt\,H_2N\,Cl,\ NH_4Cl$,
salpetersaures Salz $Pt\,Cl\,H_2N, NH_4O . NO_5$ oder $Pt\,H_2N\,Cl,\ NH_4O . NO_5$ u. s. w.

Ebenso kann Reiset's erste Platinbase betrachtet werden als Ammoniumoxyd, gepaart mit Platinamid, $Pt\,H_6N_2O = Pt\,H_2N,\ NH_4O$, und die zweite Reiset'sche Platinbase als ein Ammoniumoxyd, in welchem 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Platin vertreten ist, also als: Platinammoniumoxyd: $\left\{\begin{matrix}H_3\\Pt\end{matrix}\right\}NO$.

Die Platinbasen endlich, welche man in den Raewsky'schen Salzen angenommen hat, haben eine ziemlich complicirte Zusammensetzung; so fand Raewsky für das salpetersaure Salz der sogenannten ersten Raewsky'schen Platinbase die Formel: $Pt_2\left\{\begin{matrix}Cl\\O\end{matrix}\right\}O_4N_4H_{12} . 2\,NO_5$ = 2 Aeq. oder $Pt\left\{\begin{matrix}Cl\frac{1}{2}\\O\frac{1}{2}\end{matrix}\right\}O_2N_2H_6 . NO_5$ = 1 Aeq. Schreibt man die letztere Formel: $Pt\left\{\begin{matrix}Cl\frac{1}{2}\\O\frac{1}{2}\end{matrix}\right\}H_6N_2O_2 . NO_5$, und vergleicht man dieselbe mit der Formel des Gros'schen Salzes: $Pt\,Cl\,H_6N_2O . NO_5$, so erkennt man, dass die Basis des neuen Salzes 1 Aeq. Sauerstoff mehr enthält, und ausserdem die Hälfte Chlor darin durch Sauerstoff vertreten ist. — Behandelt man die Lösung des erwähnten Salpetersäure-Salzes mit Chlorwasserstoffsäure, so scheidet sich nicht ein diesem entsprechendes Chlorür aus, sondern ein Chlorür, welches dem salpetersauren Salze der zweiten Raewsky'schen Platinbase entspricht; es muss also Chlor an die Stelle von Sauerstoff treten. Die Formel für dieses Chlorür ist: $Pt\,Cl\,O\,N_2H_6 . Cl$ oder $Pt_2\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}O_2N_4H_{12} . Cl_2$ und das Radical würde hiernach: $Pt\,Cl\,O\,N_2H_6$ oder $Pt_2\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}O_2N_4H_{12}$ seyn; die Formel für die Base: $Pt\,Cl\,O\,N_2H_6O$ oder $Pt_2\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}O_2N_4H_{12}O_2$.

In neuerer Zeit hat Gerhardt, namentlich durch die Unwahrscheinlichkeit der Formeln für die Raewsky'schen Platinbasen veranlasst, eine ausführliche Untersuchung sämmtlicher Platinbasen unternommen und ist dabei zu Resultaten gelangt, denen zufolge er dieselben unter folgenden einfachen Gesichtspunkten ordnen zu können glaubt. Sämmtliche Platinbasen lassen sich, nach Gerhardt, als Ammoniake betrachten, in welchen ein Theil des Wasserstoffs durch Platin vertreten ist. Das Platin tritt in dieser Rolle in zwei polymeren Modificationen, als Pt (Platinosum) und pt_2 (Platinicum), auf. Als ersteres (Pt) vertritt dasselbe 1 Aeq. Wasserstoff, als Platinicum (pt_2) dagegen vermag dieselbe Menge 2 Aeq. Wasserstoff zu ersetzen. Die durch solche Vertretung entstehenden platinhaltigen Ammoniake sind entweder einfache Atome, entsprechend der Formel: R_3N, oder durch Vereinigung von zwei einfachen Atomen entstandene Doppelatome: R_6N_2. Auf diese Weise hat man vier verschiedene Platinbasen, welche Gerhardt folgendermaassen bezeichnet:

Platosamin $= NH_2Pt$,
Diplatosamin $= N_2H_5Pt$,
Platinamin $= NH\,pt_2$,
Diplatinamin $= N_2H_4pt_2$.

Gerhardt's Platosamin ist die Basis der zweiten Reihe der Reiset'schen Salze; das Diplatosamin entspricht der Base der ersten Reihe; das Diplatinamin bildet die Base in den Gros'schen Salzen, und das Platinamin endlich ist eine neue Base, auf deren Entdeckung Gerhardt durch seine Betrachtungen geleitet wurde. — Die Raewsky'sche Base ist, nach Gerhardt, identisch mit der Gros'schen Base. Ueber die Constitution der Platinbasen siehe ferner Suppl. S. 465 und 473.

Unlängst hat endlich Kolbe vorgeschlagen, sämmtliche Platinbasen, analog den correspondirenden Quecksilber-, Kupfer-, Palladiumbasen, als Ammoniumbasen zu betrachten, wodurch jedenfalls eine Vereinfachung in der Betrachtungsweise dieser Verbindungen erzielt, gleichzeitig aber auch eine neue Nomenclatur dafür nothwendig geworden ist.

Hiernach würde man folgende Radicale in den Platinbasen anzunehmen haben:

1) Platammonium (Ammonium von Gerhardt's Platosamin) $= \left\{\begin{matrix} Pt \\ H_3 \end{matrix}\right\} N$; und als Abkömmling desselben: Ammon-Platammonium (Ammonium in Gerhardt's Diplatosamin) $= \left\{\begin{matrix} H_4N \\ Pt \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$.

2) Oxyplatammonium (Radical in Gerhardt's Platinaminverbindungen) $= \left\{\begin{matrix} PtO \\ H_3 \end{matrix}\right\} N$; als Abkömmling desselben: Ammon-Oxyplatammonium (Ammonium in Gerhardt's Diplatinamin) $= \left\{\begin{matrix} H_4N \\ PtO \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$.

3) Chlorplatammonium $= \left\{\begin{matrix} PtCl \\ H_3 \end{matrix}\right\} N$; als Abkömmling des-

selben: Ammon-Chlorplatammonium (Radical der Gros'schen und Raewsky'schen Salze) $= \left\{\begin{matrix} H_4N \\ Pt\,Cl \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$.

Die Raewsky'schen Salze erscheinen hiernach dann weiter als Doppelverbindungen der Salze von Ammon-Chlorplatammonium und Ammon-Oxyplatammonium, und man ist damit zugleich der Annahme jener Raewsky'schen Basen von so complicirter und unwahrscheinlicher Zusammensetzung ganz überhoben.

Diese letztere Betrachtungsweise hat vor den früheren, und namentlich vor der von Gerhardt, den Vorzug, dass sie allen bis jetzt vorliegenden Thatsachen eine einfache und ungezwungene Erklärung verleiht, und dass sie nicht auf einer so unhaltbaren Voraussetzung fusst, wie die, welche der Gerhardt'schen Hypothese zu Grunde liegt, dass nämlich das Platin mit zwei verschiedenen Atomgewichten in den Platinbasen functionire. Der einzige Punkt in Kolbe's Hypothese, welche etwa Bedenken erregen könnte, ist die Annahme, dass Platinchlorür und Platinoxydul in gleicher Weise wie das Platin selbst den Wasserstoff substituiren. Indessen steht diese Annahme bekanntlich durchaus nicht vereinzelt da; vielmehr lassen die Entdeckungen der letzten Jahre nicht mehr bezweifeln, dass gewisse Oxyde und Chlorüre vieler Elemente wie auch zusammengesetzter Radicale die Rolle einfacher Stoffe spielen können. Es kommt noch hinzu, dass, wie die von Kolbe für das Ammon-Chlorplatammoniumchlorür vorgeschlagene Formel: $\left\{\begin{matrix} H_4N \\ Pt\,Cl \\ H_2 \end{matrix}\right\} N . Cl$ vermuthen lässt, aus der Lösung dieses Salzes durch Silbersolution zuerst um die Hälfte des Chlorgehaltes ausgefällt wird, eine Thatsache, welche die Gerhardt'sche Hypothese ganz unerklärt lässt. Hiernach mag es gerechtfertigt erscheinen, dass bei der nachfolgenden Anordnung und detaillirten Beschreibung der einzelnen Platinbasen und ihrer Verbindungen die Ansichten von Kolbe zu Grunde gelegt sind, und eine dadurch nothwendig gewordene neue Nomenclatur in den Vordergrund gestellt ist.

Platammonium.

Ammonium von Gerhardt's Platosamin (NH_2Pt); Radical der zweiten Reihe der Reiset'schen Platinsalze.

Formel: $\left\{\begin{matrix} Pt \\ H_3 \end{matrix}\right\} N$. Dieses Radical ist im freien Zustande noch nicht dargestellt. Von seinen Verbindungen sind folgende bekannt.

Platammoniumoxyd; Formel: $\left\{\begin{matrix} Pt \\ H_3 \end{matrix}\right\} N\,O$. Diese Verbindung wird erhalten beim Erhitzen von Ammon-Platammoniumoxydhydrat: $\left\{\begin{matrix} H_4N \\ Pt \\ H_2 \end{matrix}\right\} NO . HO$, unter Verlust der Elemente von 1 Aeq. H_4NO, und bildet eine poröse, graue, in Wasser und Ammoniak unlösliche Masse. Sie besitzt zwar an und für sich nicht die Eigenschaften einer Salzbasis, geht aber mit den Säuren eigenthümliche, unlösliche, detonirende Verbindungen ein. An einer Stelle angezündet,

glimmt das Platammoniumoxyd nach Entfernung des Feuers durch die ganze Masse fort unter Zurücklassung von metallischem Platin.

Platammoniumbromür, syn. Platosammoniumbromür. Formel: $\left\{\begin{matrix}Pt\\H_3\end{matrix}\right\}NBr$, bildet sich beim Erhitzen von Ammon-Platammoniumbromür, $\left\{\begin{matrix}H_4N\\Pt\\H_2\end{matrix}\right\}NBr$, unter Entwickelung von Ammoniak; beim Auflösen der obigen Verbindung in Ammoniak entsteht wiederum Ammon-Platammoniumbromür.

Platammoniumchlorür, syn. Platinchlorür-Ammoniak, Platosammoniumchlorür, (*Chlorhydrate de Platosammine*, ClH, NH_2Pt Gerhardt). Formel: $\left\{\begin{matrix}Pt\\H_3\end{matrix}\right\}NCl$. Von dieser Verbindung unterschied man bislang drei isomere Modificationen, eine grüne, eine gelbe und eine rothe. Was die erstere betrifft, das sogenannte grüne Magnus'sche Salz, so ist wahrscheinlich, dass dasselbe nicht eigentlich Platammoniumchlorür ist, sondern dass es ein doppelt so hohes Atomgewicht hat, und als Ammon-Platammoniumchlorür-Platinchlorür, $\left\{\begin{matrix}H_4N\\Pt\\H_2\end{matrix}\right\}NCl + PtCl$, zu betrachten ist. Hierfür spricht namentlich die Entstehung dieses Salzes beim Zusammenbringen von Ammon-Platammoniumchlorür mit Platinchlorür, wie folgende Gleichung zeigt:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}H_4N\\Pt\\H_2\end{matrix}\right\}NCl}_{\text{Ammon-Platammonium-chlorür.}} + PtCl = \underbrace{2\left(\left.\begin{matrix}Pt\\H_3\end{matrix}\right\}NCl\right)}_{\text{Grünes Salz von Magnus.}} = \left(\left.\begin{matrix}H_4N\\Pt\\H_2\end{matrix}\right\}NCl + PtCl\right).$$

Die gelbe Modification wird, nach Reiset, erhalten, wenn man das Magnus'sche Salz längere Zeit mit einer concentrirten Lösung eines Ammoniaksalzes kocht; sie scheidet sich dann beim Erkalten in schönen, gelben Krystallflittern, oder, wenn man die Lösung durch Zusatz von kaltem Wasser rasch abkühlt, in Gestalt eines gelben Pulvers aus. — Diese Verbindung entsteht ferner, wenn man das salpetersaure oder schwefelsaure Platammoniumoxyd mit Chlorwasserstoffsäure behandelt (Reiset). — Nach Peyrone erhält man das gelbe Platammoniumchlorür durch directe Einwirkung von Ammoniak auf Platinchlorür. Vermischt man nämlich eine Lösung des letzteren in der Kälte mit einem grossen Ueberschuss von Ammoniak, so scheidet sich alsbald ein aus einem Gemenge von zwei Substanzen bestehender Niederschlag ab, aus welchem siedende Chlorwasserstoffsäure das Platammoniumchlorür auszieht, während das Magnus'sche Salz ungelöst bleibt. Ersteres setzt sich aus dem Filtrat in Form eines gelben Pulvers, oder in Gestalt kleiner, den Flechten an Baumstämmen sehr ähnlicher Krystalle ab, welche durch mehrmaliges Umkrystallisiren rein erhalten werden. — Zur Darstellung grösserer Mengen von Platammoniumchlorür eignet sich besonders folgendes Verfahren: Man löst Platinchlorür, erhalten durch Calcination des Chlorids bei einer Temperatur von beiläufig 250° C., in Chlorwasserstoffsäure, neutralisirt die Flüssigkeit mit kohlensaurem Ammoniak, erhitzt zum Sieden, und giesst von

Neuem einen grossen Ueberschuss von Ammoniak hinzu; man hat besonders darauf zu achten, dass die Platinchlorürlösung sehr concentrirt ist. Die ursprünglich schön granatrothe Flüssigkeit färbt sich hierbei durch den Einfluss der Wärme und des kohlensauren Ammoniaks nach und nach strohgelb. Sobald man nach einiger Zeit die Abscheidung einer schmutzig grünen bis schwärzlichen Substanz bemerkt, bringt man die ganze Masse auf ein Filter; aus dem Filtrat scheidet sich dann, in Berührung mit den kalten Wänden des Gefässes, alsbald der gelbe Körper aus. Die Mutterlauge muss rasch von den Krystallen abgegossen werden, da letztere in kohlensaurem Ammoniak ausserordentlich löslich sind. Zur Reinigung der auf angegebene Weise erhaltenen Substanz, welche noch durch zwei grünliche Materien verunreinigt ist, hat man die Masse in siedendem destillirten Wasser zu lösen und darauf zu filtriren. Die eine der verunreinigenden Substanzen ist in Wasser unlöslich und bleibt auf dem Filter zurück, während die andere, welche viel löslicher ist als der gelbe Körper, in der Mutterlauge gelöst bleibt (Peyrone). Derselbe Chemiker hat ferner beobachtet, dass sich das Platammoniumchlorür auch beim Erhitzen des Ammon-Platammoniumchlorürs, unter Ausgabe von Ammoniak, bildet. Man braucht jene Verbindung nur zu pulvern, und dann im Sandbade auf eine Temperatur von 220° bis 270°C. und selbst darüber hinaus zu erhitzen, wobei man jedoch Sorge tragen muss, die Masse beständig mit einem Pistill umzurühren, und die Schaale augenblicklich vom Feuer zu nehmen, sobald die Entwickelung von Salmiakdämpfen bemerkbar wird. Löst man alsdann die zurückgebliebene Masse in kochendem Wasser, so setzt sich beim Erkalten der Lösung das Platammoniumchlorür in kleinen gelben Krystallen ab, welche durch Umkrystallisiren zu reinigen sind. Auf diese Weise lassen sich grosse Mengen der gelben Modification erhalten, ohne dass man eine Zersetzung zu befürchten hätte. — In bedeutender Menge erhält auch dieses Platammoniumchlorür ebenfalls, wenn man Kalilauge in geringen Antheilen nach und nach in eine Lösung von mit kohlensaurem Ammoniak neutralisirtem Platinchlorür giesst, und das Ganze bei einer Temperatur von etwa 13°C. erhält (Peyrone). Endlich bildet sich die gelbe Modification jedesmal, wenn man Ammon-Platammoniumchlorür mit einem grossen Ueberschuss von Chlorwasserstoffsäure zur Trockne abdampft. (Peyrone.)

Je nach der Darstellungsweise bildet diese Modification des Platammoniumchlorürs ein gelbes bis orangegelbes Pulver oder kleine Krystalle von gleicher Farbe. Sie ist in Wasser, Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure etwas löslich, und zwar ohne Veränderung; Ammoniak wirkt viel lebhafter darauf ein, als auf das Magnus'sche Salz, und verwandelt dieselbe beim Kochen damit in Ammon-Platammoniumchlorür. Die Krystalle des gelben Salzes sind wasserfrei, und vertragen eine Temperatur von 260° bis 270° C., ohne zersetzt zu werden; bei ungefähr 300°C. jedoch werden sie zerstört, unter Entwickelung von Stickgas und Chlorwasserstoffsäure, während Salmiak sublimirt und metallisches Platin zurückbleibt. Durch Einwirkung von Salpetersäure auf das gelbe Platammoniumchlorür verwandelt sich letzteres, ohne Platin zu hinterlassen, in zwei Verbindungen, von denen die eine in citrongelben Octaëdern krystallisirt (50,5 bis 51,2 Proc. Platin enthaltend), die andere, in Wasser, Alkohol und Aether sehr löslich, nicht krystallisirt erhalten werden kann. Siedende englische Schwefelsäure zerlegt

das Platammoniumchlorür, einerseits unter Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure und schwefliger Säure, andererseits unter Bildung einer chocoladebraunen, durch siedendes Wasser zersetzbaren Masse. Das gelbe Salz löst sich in kohlensauren Alkalien, und giebt sein Chlor an Silbersalze ab.

Die rothe Modification erhielt Peyrone, indem er zu einer siedenden, mit kohlensaurem Ammoniak neutralisirten salzsauren Platinchlorürlösung tropfenweise, während des Siedens, noch kohlensaures Ammoniak hinzufügte, anstatt dasselbe auf einmal in grossem Ueberschuss zuzusetzen. Die Farbe der Lösung verändert sich hierbei gar nicht; beim Erkalten setzen sich kleine, sehr schön granatrothe Krystalle in Form von sechsseitigen Tafeln ab, welche dieselbe Zusammensetzung, wie das gelbe Salz haben. Die Krystalle sind in kaltem Wasser unlöslich, von kochendem werden sie zersetzt, unter Verlust ihres ganzen Platingehaltes. Durch Einwirkung von Salpetersäure entstehen Producte, welche wahrscheinlich denen aus der gelben Modification analog sind; Ammoniak verwandelt jene Krystalle augenblicklich in das grüne Magnus'sche Salz. (Vielleicht ist diese rothe Modification das eigentliche Platinchlorür-Ammoniak: Pt Ɇl + H_3 N; die Red.)

Setzt man zu einer kochenden, aber sehr verdünnten, neutralisirten Auflösung von Platinchlorür in Salzsäure nur wenig kohlensaures Ammoniak, so bilden sich kleine, glänzende Schuppen von röthlicher Farbe und gleicher Zusammensetzung mit den vorigen. Sie unterscheiden sich übrigens von den erwähnten granatrothen Krystallen durch ihre Löslichkeit in kaltem Wasser, sowie dadurch, dass sie von siedendem Wasser nicht zersetzt werden. Ammoniak verwandelt dieselben in der Siedhitze in das Magnus'sche Salz (Peyrone).

Erhitzt man die Mutterlauge von der Bereitung des gelben Salzes, bis keine Ammoniakentwickelung mehr stattfindet, und giebt dann nach und nach kleinere Mengen einer Platinchlorürlösung zu, so bildet sich keine Spur des Magnus'schen Salzes, und die Flüssigkeit behält ihre ursprüngliche Farbe; beim Erkalten aber setzen sich kleine Octaëder von lebhaft orangerother bis rother Farbe ab, welche dieselbe Zusammensetzung, wie die vorher erwähnten zeigen. Sie sind sehr wenig in kaltem, und erst in etwa ihrem 50fachen Gewichte siedenden Wassers löslich. Beim Wiederauflösen erleiden sie geringe Modificationen in Farbe und Gruppirung, indem sie sich in farrenkrautähnlichen, orangerothen oder bernsteingelben Krystallisationen absetzen, welche durch wiederholtes Umkrystallisiren gelblich bis olivengrün werden. Ammoniak löst sie in der Siedhitze ohne Bildung des Magnus'schen Salzes. Die Lösung ist vollkommen klar und farblos; beim vorsichtigen Abdampfen setzen sich daraus kleine, farblose, prismatische Nadeln, sowie eine amorphe gelbe Substanz ab (Peyrone). Ausserdem erwähnt Peyrone noch eines anderen, sehr löslichen isomeren Körpers, welchen er bei diesen Bereitungen in der Mutterlauge fand.

Verwandlungen des Platammoniumchlorürs. 1) Durch schwefligsaures Ammoniak. Die in Octaëdern krystallisirende rothe Modification wird durch schwefligsaures Ammoniak in der Weise umgewandelt, dass sich daraus zwei weisse Körper bilden, von welchen der eine ein stäubiges Pulver darstellt, ähnlich der *Magnesia usta*, unlöslich in kaltem und nur wenig löslich in warmem Wasser ist; der andere dagegen löst sich in jedem Verhältniss in Wasser und wird dar-

aus durch Alkohol in Form von ölartigen Tropfen gefällt. Der erstere stimmt seiner Zusammensetzung nach mit dem bei der Einwirkung von schwefligsaurem Ammoniak auf das grüne Salz von Magnus erhaltenen schwach grünlichen Körper überein, und ist also: $PtH_7N_2O_2 . 2SO_2 + 2(PtH_3NO . SO_2)$ oder: $H_4NO . SO_2 + 3\left(\left.\begin{matrix}Pt\\H_3\end{matrix}\right\} NO . SO_2\right)$, d. i. ein Doppelsalz von schwefligsaurem Ammoniumoxyd mit schwefligsaurem Platammoniumoxyd. Der zweite Körper hat die Zusammensetzung: $PtH_7N_2O_2 . 2SO_2 + 2(H_4NO . SO_2)$ oder $3(H_4NO . SO_2) + \left.\begin{matrix}Pt\\H_3\end{matrix}\right\} NO . SO_2$ und ist demnach ein ähnliches Doppelsalz, welches dieselben näheren Bestandtheile, aber in einem anderen Verhältniss enthält.

Die auf directem Wege dargestellte und die durch Reduction erhaltene gelbe Modification geben bei der Behandlung mit schwefligsaurem Ammoniak verschiedene Zersetzungsproducte. Kocht man beide mit diesem Reagens, ohne dasselbe im Ueberschuss anzuwenden, so verwandelt sich der direct bereitete gelbe Körper in kleine, weisse, fettartige Krystallnadeln von der Zusammensetzung: $PtH_7N_2O_2 . 2SO_2 + 2(H_4NO . SO_2) + PtH_3NCl + HO = 3(H_4NO . SO_2) + \left.\begin{matrix}Pt\\H_3\end{matrix}\right\} NO . SO_2 + \left.\begin{matrix}Pt\\H_3\end{matrix}\right\} NCl + HO$; während die durch Reduction erhaltene gelbe Modification unter denselben Umständen in einen in durchsichtigen und farblosen, platten rhombischen Tafeln krystallisirenden Körper übergeht, welcher nach der Formel: $PtH_7N_2O_3 . 2SO_2 + PtH_3NCl + 2HO$, vielleicht: $H_4NO . SO_2 + \left.\begin{matrix}Pt\\H_3\end{matrix}\right\} NO . SO_2 + \left.\begin{matrix}Pt\\H_3\end{matrix}\right\} NCl + 2HO$ zusammengesetzt ist.

Behandelt man beide mit einem Ueberschuss von schwefligsaurem Ammoniak, so erhält man ganz verschiedene Producte. Die aus dem ersteren sind noch nicht gekannt; der andere Körper verwandelt sich gerade auf in das Böckmann'sche Salz: $H_4NO . SO_2 + \left.\begin{matrix}Pt\\H_3\end{matrix}\right\} NO . SO_2$.

2) Durch Brom. Setzt man zu einer warmen concentrirten Lösung von Platammoniumchlorür tropfenweise Brom hinzu, so entsteht augenblicklich ein krystallinischer Niederschlag; nachdem durch längeres Kochen der Ueberschuss des Broms vertrieben ist, scheidet sich beim ruhigen Stehen ein orangegelbes, krystallinisches, in kaltem Wasser unlösliches Salz ab, von der Zusammensetzung: $Pt\left\{\begin{matrix}Cl\\Br\end{matrix}\right\} N_2H_6 = \left.\begin{matrix}H_4N\\PtBr\\H_2\end{matrix}\right\} NCl$? (Raewsky). Silberlösung erzeugt damit einen Niederschlag von Bromsilber und Chlorsilber.

Platammoniumcyanür, syn. Platosammoniumcyanür, $\left.\begin{matrix}Pt\\H_3\end{matrix}\right\} NCy$. Von Reiset durch Sättigen von Ammon-Platammoniumoxydhydrat mit Cyanwasserstoffsäure neben Cyanammonium erhalten: $\left.\begin{matrix}H_4N\\Pt\\H_2\end{matrix}\right\} N, O . HO + 2HCy = \left.\begin{matrix}Pt\\H_3\end{matrix}\right\} NCy + H_4NCy + 2HO$. Der-

selbe Körper entsteht, nach Bucton, wenn man durch eine mässig concentrirte, kohlensäurefreie Lösung von Ammon-Platammoniumoxydhydrat Cyangas leitet; letzteres wird langsam absorbirt und es scheidet sich nach einiger Zeit das Platammoniumcyanür als eine gelblichweisse, krystallinische Substanz aus. Leichter und in reichlicherer Menge erhält man diese Verbindung beim Versetzen einer Lösung von Ammon-Platammoniumchlorür mit Cyankalium. Der gebildete Niederschlag wird durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt (Bucton).

Das Platammoniumcyanür ist ein weisser, krystallinischer, in Wasser unlöslicher Niederschlag, welcher sich nach langem Kochen in Ammoniak auflöst, und unverändert aus dieser Lösung wieder auskrystallisirt (Reiset). Nach Bucton lässt sich das Cyanür aus Wasser leicht umkrystallisiren, und bildet dann kleine, farblose Krystalle, welche unter dem Mikroskope als in sternförmige Gruppen geordnete, sechsseitige Tafeln erscheinen. Beim Erhitzen an der Luft entzündet sich die Masse von selbst, und glimmt fort, wie Zunder, während nur schwammiges Platin zurückbleibt; beim Erhitzen in einer Röhre entweicht Ammoniak. Das Platammoniumcyanür ist in Kali, Chlorwasserstoffsäure und verdünnter Schwefelsäure ohne Zersetzung löslich; von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure wird dasselbe zerlegt. Silberlösung erzeugt in der wässerigen Lösung einen reichlichen, dem Cyansilber ähnlichen, in Ammoniak löslichen Niederschlag von Silber-Platincyanid, $AgPtCy_2$; die Lösung enthält salpetersaures Ammon-Platammoniumoxyd, welches beim Verdampfen auskrystallisirt. Die Umsetzung erklärt sich aus der Gleichung:

$$\underbrace{2\left(\left.\begin{matrix}Pt\\H_3\end{matrix}\right\} NCy\right)}_{\text{Platammonium-cyanür}} + AgO.NO_5 = \underbrace{\left.\begin{matrix}H_4N\\Pt\\H_2\end{matrix}\right\} NO.NO_5}_{\text{salpeters. Ammon-Platammoniumoxyd}} + \underbrace{AgPtCy_2}_{\text{Silberplatin-cyanid.}}$$

Bucton hält es daher für einfacher, das Reiset'sche Platammoniumcyanür als Ammon-Platammoniumcyanür-Platincyanür zu betrachten: $2\left(\left.\begin{matrix}Pt\\H_3\end{matrix}\right\} NCy\right) = \left.\begin{matrix}H_4N\\Pt\\H_2\end{matrix}\right\} NCy + PtCy$. Wirklich erhält man auch durch Sättigen von Ammon-Platammoniumoxydhydrat mit Platincyanwasserstoffsäure, oder noch leichter durch Vermischen von Ammon-Platammoniumchlorür mit Kaliumplatincyanid die obige Verbindung. Digerirt man dagegen Platammoniumchlorür mit überschüssigem Cyansilber, so liefert die abgegossene Flüssigkeit beim Verdunsten blassgelbe, regelmässige Nadeln, welche in Wasser und Ammoniak viel löslicher sind, als das Ammon-Platammoniumcyanür-Platincyanür, und auch im Verhalten gegen Reagentien sich wesentlich davon unterscheiden. Ihre procentische Zusammensetzung ist ganz dieselbe, und entspricht der Formel: $\left.\begin{matrix}Pt\\H_3\end{matrix}\right\} NCy$. Bucton hält diese letztere Verbindung für das eigentliche Platammoniumcyanür.

Platammoniumjodür, syn. Platosammoniumjodür, $\left.\begin{matrix}Pt\\H_3\end{matrix}\right\} NI$, wird erhalten durch Kochen einer Auflösung von Ammon-Platammoniumjodür, wobei Ammoniak entweicht. Es bildet ein schön orangegelbes

in Wasser nur wenig lösliches Pulver. Durch Auflösen dieses Jodürs in Ammoniak entsteht die ursprüngliche Jodverbindung des Ammon-Platammoniums wieder.

Platammoniumsulfocyanür: $\left\{\begin{matrix}Pt\\ H_3\end{matrix}\right\}$ N . CyS$_2$. Von Bucton [1]) entdeckt. Setzt man zu einer kalt gesättigten Lösung von Kaliumplatinsulfocyanid kohlensaures Ammoniak, so nimmt dieselbe eine strohgelbe Farbe an, gleichzeitig bemerkt man ein Aufbrausen und nach 2 bis 3 Stunden setzt sich die obige Verbindung in beträchtlicher Menge, in Form blassgelber Nadeln ab. Ammoniak bewirkt zwar dasselbe, es muss jedoch hinlänglich verdünnt werden, weil sonst das Product von einer unlöslichen gelben Substanz verunreinigt wird, und viel geringer in Menge ausfällt. — Das Platammoniumsulfocyanür entsteht ferner, wenn man 1 Thl. geschmolzenes Schwefelcyankalium in Wasser löst, mit 1,6 Thl. Platammoniumchlorür versetzt und bis fast zum Sieden erhitzt. Auf Zusatz von Alkohol krystallisirt die Verbindung beim Erkalten in strohgelben Nadeln aus.

Die Krystalle werden mit kaltem Wasser, worin sie fast unlöslich sind, gewaschen, und aus warmem Weingeist umkrystallisirt. Das Platammoniumsulfocyanür wird von verdünnter Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure nicht angegriffen; die wässerige Lösung desselben entwickelt nach langem Kochen Ammoniak, und setzt zuletzt eine gelbe unlösliche Substanz ab, welche 92,27 Proc. Platin, sowie auch Schwefel und die Elemente des Ammoniaks enthält; Kalilauge scheint dasselbe zu bewirken. Dies Salz schmilzt zwischen 100^0 und 110^{0}C. zu einer granatrothen, syrupartigen Flüssigkeit, welche beim Erkalten erhärtet und sich bei 180^{0}C. noch nicht zersetzt. Beim trockenen Erhitzen der Krystalle in einem Röhrchen zerlegen sich dieselben in Ammoniak, Cyanwasserstoffsäure, und unter Luftzutritt in schweflige Säure, und lassen einen Rückstand von metallischem Platin.

Salpetersaures Platammoniumoxyd, syn. salpetersaures Platosamin. — Formel: $\left\{\begin{matrix}Pt\\ H_3\end{matrix}\right\}$ NO . NO$_5$, entsteht durch Behandlung des Platammoniumjodürs mit salpetersaurem Silberoxyd und ist sehr schwierig krystallisirbar; nur unter dem Recipienten der Luftpumpe kann dasselbe in krystallinischen Krusten erhalten werden.

Schwefelsaures Platammoniumoxyd, syn. schwefelsaures Platosamin. — Formel: $\left\{\begin{matrix}Pt\\ H_3\end{matrix}\right\}$ NO . SO$_3$, wird durch doppelte Zersetzung der Joderbindung mit schwefelsaurem Silberoxyd erhalten. Es ist in kaltem Wasser schwer löslich und schlägt sich beim Erkalten einer heissen Lösung in Gestalt eines weissen, krystallinischen Pulvers nieder.

Abkömmlinge des Platammoniums.

Als solche sind diejenigen Radicale anzusprechen, in welchen ein oder mehrere Wasserstoffatome des Platammoniums durch andere Radicale z. B. Aethyl, Methyl, Phenyl oder auch durch Ammonium sub-

---

[1]) Quart. Journ. of the Chem. Soc. Vol. VII. [1], p. 22; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXIV, S. 65.

stituirt sind. Von diesen ist das letztere, das Ammon-Platammonium das bei weitem wichtigste und in seinen Verbindungen am besten gekannt.

Ammon-Platammonium.

Ammonium von Gerhardt's Diplatosamin (N_2H_5Pt); Radical der ersten Reihe der Reiset'schen Platinsalze.

Formel: $\left\{\begin{matrix} H_4N \\ Pt \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$. Dieses Radical ist bis jetzt im freien Zustande noch nicht bekannt, wohl aber seine Verbindungen mit Sauerstoff und den Salzbildnern. Peyrone glaubt das Radical als Amalgam erhalten zu haben. Lässt man nämlich Kaliumamalgam auf Ammon-Platammoniumchlorür einwirken, so bildet sich Chlorkalium und ein Amalgam, in Form eines schwarzen Pulvers, welches Quecksilber, Platin und eine grosse Menge Ammoniak enthält. Wahrscheinlich erfolgt die Umsetzung nach folgender Gleichung:

$$\left\{\begin{matrix} H_4N \\ Pt \\ H_2 \end{matrix}\right\} NCl + K.Hg = \left\{\begin{matrix} H_4N \\ Pt \\ H_2 \end{matrix}\right\} N.Hg + KCl.$$

Ammon-Platammoniumoxydhydrat, syn. erste Platinbase von Reiset.

Formel: $\left\{\begin{matrix} H_4N \\ Pt \\ H_2 \end{matrix}\right\} NO.HO$ (nach Gerhardt: $N_2H_5Pt + 2HO$)

Reiset erhielt diesen Körper durch Behandlung des schwefelsauren Ammon-Platammoniumoxyds mit Barytwasser im isolirten Zustande. Durch tropfenweisen Zusatz von Barytwasser kann man leicht den Punkt treffen, wo kein schwefelsaurer Baryt mehr niederfällt; dampft man nun die Flüssigkeit, welche die freie Basis enthält, im luftleeren Raume ab, so erhält man letztere als weisse, nadelförmige Krystallmasse. Die krystallisirte Basis zeigt stärkere basische Eigenschaften, als Ammoniak, ist ätzend, fast wie Natronhydrat, und zieht aus der Luft so schnell Kohlensäure an, dass man die Auflösung derselben unter Beobachtung derselben Vorsichtsmassregeln verdampfen muss, als die der Alkalien. Sie fällt Metalloxyde aus ihren Salzen, und kann bei der Trommer'schen Zuckerprobe anstatt des Kalis benutzt werden. Beim Kochen der Basis mit Kali findet keine Ammoniakentwickelung statt. Sie schmilzt bei 110° C. und bläht sich beträchtlich auf, indem gleichzeitig die Elemente von 1 Aeq. Ammoniumoxyd weggehen, unter Zurücklassung von Platammoniumoxyd.

Ammon-Platammoniumsalze. Das Ammon-Platammoniumoxyd bildet mit allen Säuren Salze; die neutralen enthalten 1 Aeq. Säure. Nach Peyrone lassen sich die Salze durch directe Einwirkung der resp. Säuren auf Ammon-Platammoniumchlorür erhalten, so dass man zur Entfernung des Chlors keineswegs der Silbersalze bedarf. Peyrone unterscheidet zwei isomere Classen von Ammon-Platammoniumsalzen, von denen, seiner Meinung nach, die eine Classe aus dem Reiset'schen Chlorür dieses Radicals, die andere aus einem von ihm dargestellten, mit dem Reiset'schen ganz gleich zusammengesetzten, und auch diesem sonst völlig gleichenden Chlorür desselben Radicals erhalten werden. Beide Reihen von Salzen sind sich aber,

sowohl in Rücksicht auf Zusammensetzung, als Eigenschaften vollkommen ähnlich, nur sollen die Reiset'schen Salze stets gelb, die Peyrone'schen dagegen stets farblos seyn. Gmelin hat deshalb keinen Unterschied zwischen beiden gemacht. — Bucton [1]) hat neuerdings eine Reihe von Doppelverbindungen des Ammon-Platammoniumchlorürs mit Metallchloriden entdeckt.

Ammon-Platammoniumbromür, syn. Diplatosammoniumbromür; Platinbromür-Ammoniak. — Formel: $\left.\begin{matrix} H_4N \\ Pt \\ H_2 \end{matrix}\right\} NBr$, wird erhalten durch Zerlegung einer siedenden Lösung des schwefelsauren Salzes mittelst Brombariums; beim Erkalten krystallisirt dasselbe in Würfeln aus (Reiset).

Ammon-Platammoniumchlorür, syn. *Chlorhydrate de Diplatosammine.* — Formel: $\left.\begin{matrix} H_4N \\ Pt \\ H_2 \end{matrix}\right\} NCl$ (nach Gerhardt, HCl, N_2H_5Pt). Diese Verbindung ist identisch mit dem Reiset'schen sogenannten Platinchlorür-Ammoniak, welches man früher für das Radical der Gros'schen Salze hielt. Reiset erhielt dieselbe durch anhaltendes Kochen von Platinchlorür oder Ammon-Platammoniumchlorür-Platinchlorür (grünes Magnus'sches Salz) mit Ammoniak, unter bisweiligem Ersetzen des letzteren. Auf Zusatz von Alkohol krystallisirt das Salz aus.

Auf gleiche Weise erhält man, nach Peyrone, das Ammon-Platammoniumchlorür durch Kochen des mit dem grünen Magnus'schen Salze isomeren gelben Platammoniumchlorürs mit Ammoniak. Peyrone erhielt dasselbe aus der Mutterlauge dieses gelben Salzes durch Verdampfen krystallisirt, oder noch besser, durch Versetzen derselben mit Weingeist. Man wäscht mit Weingeist aus, um den Salmiak zu entfernen, und lässt das Salz darauf aus siedendem Wasser umkrystallisiren. Eine gelbe, den Krystallen hartnäckig anhängende Materie lässt sich nur schwierig davon trennen. Dampft man eine Lösung der Krystalle in einer flachen Porcellanschale im Wasserbade ab, und nimmt letztere, sobald man die Bildung von Krystallnadeln am Rande der Flüssigkeit beobachtet, vom Wasserbade weg, um sie erkalten zu lassen, so erfüllt sich die ganze Flüssigkeit in wenigen Augenblicken mit einer beträchtlichen Masse von Nadeln, deren Spitzen an der Schale festhängen, so dass man die Mutterlauge mit Leichtigkeit abgiessen kann. Diese Nadeln sind vollkommen ausgebildet, von ausgezeichneter Schönheit und zwischen Fliesspapier getrocknet, völlig rein. Im fein vertheilten Zustande geben sie ein schneeweisses Pulver.

Die Krystalle bilden leicht zerbrechliche vierseitige Nadeln, vollkommen farblos und durchsichtig, wie Bergkrystall. Sie reagiren nicht auf Pflanzenfarben; ihr Geschmack ist rein salzig; sie lösen sich in Wasser ziemlich leicht, nur wenig in gewöhnlichem, gar nicht in absolutem Alkohol. Diese Verbindung zersetzt sich, in Berührung mit kohlensauren Alkalien, schon bei gewöhnlicher Temperatur, sehr rasch und vollständig aber bei 40 bis 50° C. Beim Erhitzen auf 240 bis 270° C. verwandelt sich das Salz, unter reichlicher Ammoniakentwickelung,

[1]) Quarterly, Journ. of the Chem. society. London, Vol. V, p. 213. — Pharm. Centralbl. f. 1853, S. 218.

in gelbes, unlösliches Platammoniumchlorür. Mit Platinchlorür verbindet sich das Ammon-Platammoniumchlorür zu dem grünen Magnus'schen Salze. Beim Versetzen des Chlorürs mit Salpetersäure, Schwefelsäure, Oxalsäure etc., erhält man die chlorfreien resp. Sauerstoffsalze dieser Säuren. Ueber die Einwirkung von Kaliumamalgam auf das Chlorür siehe „Ammon-Platammonium".

Verwandlungen des Ammon-Platammoniumchlorürs durch Chlor und Brom. Chlorgas verwandelt dasselbe in Ammon-Chlorplatammoniumchlorür; siehe dieses S. 571. Bringt man eine Lösung von Eisenchlorid zu Ammon-Platammoniumchlorür, so erleidet ersteres eine Reduction zu Chlorür, indem das 1 Aeq. Chlor in das Radical des Ammon-Platammoniumchlorürs eintritt, wie folgende Gleichung zeigt: $\left.\begin{matrix} H_4N \\ Pt \\ H_2 \end{matrix}\right\} N\,Cl + Fe_2\,Cl_3 = \left.\begin{matrix} H_4N \\ Pt\,Cl \\ H_2 \end{matrix}\right\} N\,Cl + 2\,Fe\,Cl$. Die Platinverbindung fällt als unlöslich nieder, während nur Eisenchlorür in Lösung bleibt (Bucton).

Behandelt man dasselbe mit Brom, indem man dieses tropfenweise in eine concentrirte, kochende Lösung jenes Salzes bringt, so entsteht sogleich ein krystallinischer Niederschlag. Setzt man Brom im Ueberschuss zu und kocht bis zur Verjagung desselben, so bilden sich rothe Krystalle von der Zusammensetzung: $Pt\left\{\begin{matrix} Cl \\ Br \end{matrix}\right\} N_2H_6$, wahrscheinlich Ammon-Bromplatammoniumchlorür: $\left.\begin{matrix} H_4N \\ Pt\,Br \\ H_2 \end{matrix}\right\} N\,Cl$.

Ammon-Platammoniumchlorür-Bleichlorid, $\left.\begin{matrix} H_4N \\ Pt \\ H_2 \end{matrix}\right\} N\,Cl + Pb\,Cl$, entsteht, nach Bucton, als krystallinischer Niederschlag, wenn man concentrirte Lösungen von Ammon-Platammoniumchlorür und von essigsaurem oder salpetersaurem Bleioxyd zusammenbringt. Die Doppelverbindung krystallisirt aus der wässerigen Lösung in kleinen, vierseitigen, irisirenden, perlmutterglänzenden Prismen; sie ist unlöslich in Alkohol und Chlorwasserstoffsäure. Schwefelsäure fällt schwefelsaures Bleioxyd, unter Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure; Schwefelwasserstoff schlägt Schwefelblei nieder. Eine Temperatur von 170° C. bewirkt noch keine Zerlegung der Doppelverbindung.

Ammon-Platammoniumchlorür-Kupferchlorid, $N_2H_5Pt, H\,Cl + Cu\,Cl = \left.\begin{matrix} H_4N \\ Pt \\ H_2 \end{matrix}\right\} N\,Cl + Cu\,Cl$, entsteht, nach Bucton, unmittelbar beim Zusammenbringen der einzelnen Verbindungen; das Kupfersalz muss etwas im Ueberschusse vorhanden seyn. Das Doppelchlorid hat, bei 100° C. getrocknet, eine schön olivengrüne Farbe; es zersetzt sich in siedendem Wasser. Beim Auflösen in Wasser werden die Krystalle zuerst farblos, und beim Erhitzen bildet sich ein schweres Salz von der Reaction des Ammon-Chlorplatammoniumchlorürs. Die darüber stehende Flüssigkeit ist blassgrün und enthält wahrscheinlich ein Doppelsalz des Kupferchlorürs mit Ammon-Platammoniumchlorür. Die Reaction ist analog der beim Eisenchlorid.

Ammon-Platammoniumchlorür-Platinchlorür, syn. Grünes Salz von Magnus. — Formel: $\left.\begin{matrix} H_4N \\ Pt \\ H_2 \end{matrix}\right\} NCl + PtCl$. (Nach Gerhardt: *Chloroplatinite de Diplatosammine*, $PtCl_2H, N_2H_5Pt$). Es wird erhalten, wenn man eine Auflösung von Platinchlorür in verdünnter Chlorwasserstoffsäure nach und nach mit Aetzammoniak versetzt. Am einfachsten stellt man diese Verbindung so dar, dass man durch eine kochende Lösung von Platinchlorid, welche überschüssige Chlorwasserstoffsäure enthält, so lange schweflige Säure leitet, als die Flüssigkeit noch durch Salmiak gefällt wird. Die Lösung entfärbt sich hierbei nach und nach und wird zuletzt ganz farblos; beim Uebersättigen mit Ammoniak scheidet sich alsdann beim Erkalten das Magnus'sche Salz in grünen nadelförmigen Krystallen ab, welche mit Wasser abzuwaschen sind. — Man erhält dasselbe von vorzüglicher Schönheit, wenn man Ammon-Platammoniumchlorür mit Platinchlorür zusammenbringt. Man muss annehmen, dass dieses Salz stets in Folge einer ähnlichen Umsetzung gebildet wird, und keineswegs ein directes Product der Einwirkung des Ammoniaks auf Platinchlorür ist, sondern ein weiteres Product der Einwirkung einer neuen Menge Platinchlorürs auf die Verbindung Ammon-Platammoniumchlorür, welche sich jedesmal bildet, wenn man Ammoniak in der Wärme mit einer neutralen Lösung von Platinchlorür zusammenbringt (Peyrone).

Das Magnus'sche Salz wird von Wasser, Alkohol und Chlorwasserstoffsäure weder gelöst, noch zersetzt; dagegen löst sich dasselbe in siedendem, wässerigem Ammoniak; aus dieser Lösung schiessen beim Erkalten Krystalle von Ammon-Platammoniumchlorür an. Bis zum Rothglühen erhitzt, hinterlässt es metallisches Platin; beim Kochen mit Kalilauge findet keine Ammoniakentwickelung statt. Salpetersäure in geringer Menge verwandelt das Magnus'sche Salz, beim gelinden Erhitzen damit in salpetersaures Ammon-Chlorplatammoniumoxyd (Gros, Raewsky); behandelt man dasselbe aber mit überschüssiger concentrirter Salpetersäure, so entweichen rothe Dämpfe und es entsteht ein weisses, körniges Doppelsalz, salpetersaures Ammon-Chlorplatammoniumoxyd mit salpetersaurem Ammon-Oxyplatammoniumoxyd (Raewsky).

Verwandlungen des Magnus'schen Salzes; 1) durch schwefligsaures Ammoniak. Lässt man, nach Peyrone, ungefähr gleiche Gewichtstheile beider Körper in der Siedhitze auf einander wirken, so entsteht ein weisses Pulver, mit einem Stich ins Grüne, unlöslich in Alkohol und kaltem Wasser und nur wenig löslich in kochendem Wasser. Dieser Körper lässt sich, nach Peyrone, durch folgende Formel darstellen: $PtH_7N_2O_2 . 2SO_2 + 2(PtH_3NO . SO_2)$; man kann denselben nach folgender Formel zusammengesetzt betrachten: $H_4NO . SO_2 + 3\left(\left.\begin{matrix} Pt \\ H_3 \end{matrix}\right\} NO . SO_2\right)$. Kocht man dagegen das Magnus'sche Salz längere Zeit mit einem Ueberschuss von schwefeligsaurem Ammoniak, so erhält man eine Lösung, welche einen in jedem Verhältniss in Wasser löslichen Körper enthält. Alkohol schlägt daraus ölartige Tropfen nieder, welche sich auf dem Boden des Gefässes zu einer

flüssigen, klebrigen Masse von wechselnder Zusammensetzung vereinigen, und zu einer festen Masse gestehen, nachdem sie längere Zeit mit 36grädigem Alkohol in Berührung gewesen sind. Der zur Fällung des ölartigen Körpers verwendete Alkohol wird trübe und lässt beim ruhigen Stehen eine kleine Menge von weissen, sehr zarten Flocken fallen, von der Zusammensetzung: $PtH_7NO_2 \,.\, 2SO_2 + H_4NO \,.\, SO_2$, oder: $2(H_4NO \,.\, SO_2) + \left\{\begin{matrix} Pt \\ H_3 \end{matrix}\right\} NO \,.\, SO_2$.

2) Durch Chlor. Leitet man, nach Gerhardt, einen Strom von Chlorgas durch das grüne Magnus'sche Salz, welches man in siedendem Wasser suspendirt hat, so verwandelt sich dasselbe nach und nach in ein tripelrothes, krystallinisches, sehr glänzendes Pulver, welches unter dem Mikroskope in Form von verlängerten sechsseitigen, an den Ecken abgerundeten Tafeln erscheint; dasselbe ist in Wasser nur sehr wenig löslich. Dieses Salz ist das von Reiset auf anderem Wege erhaltene Ammon-Platammoniumchlorür-Platinchlorid, $\left\{\begin{matrix} H_4N \\ Pt \\ H_2 \end{matrix}\right\} NCl + PtCl_2$, oder nach Gerhardt: *Chloroplatinate de Diplatosammine*, $PtCl_3H, N_2H_5Pt$. Hiernach nimmt also das Magnus'sche Salz einfach noch 1 Aeq. Chlor auf, wie folgendes Schema zeigt:

$$\underbrace{\left\{\begin{matrix} H_4N \\ Pt \\ H_2 \end{matrix}\right\} NCl + PtCl}_{\text{Magnus'sches Salz}} + Cl = \underbrace{\left\{\begin{matrix} H_4N \\ Pt \\ H_2 \end{matrix}\right\} NCl + PtCl_2}_{\text{Ammon-Platammoniumchlorür-Platinchlorid.}}$$

Allein hiermit ist die Einwirkung noch nicht beendigt. Bei fortdauernder Einwirkung des Chlors löst sich das tripelrothe Salz zum grössten Theile auf, während sich ein anderer Antheil desselben in einen gelblich weissen, krystallinischen Niederschlag von Ammon-Chlorplatammoniumchlorür verwandelt. Unterbricht man das Einleiten des Chlors, sobald das rothe Salz eben vollständig verschwunden ist, so erhält man aus der röthlich-gelben Lösung, durch Eindampfen und Fällen mit Alkohol, die Verbindung Ammon-Chlorplatammoniumchlorür-Platinchlorid, $\left\{\begin{matrix} H_4N \\ PtCl \\ H_2 \end{matrix}\right\} NCl + PtCl_2$, oder, nach Gerhardt, *Bichlorhydro-chloroplatinate de Diplatinammine*, $\left\{\begin{matrix} PtCl_3H \\ ClH \end{matrix}\right\} N_2H_4pt_2$ + aq. Dieses Salz setzt sich in Form von gelben, glänzenden Flittern ab, welche unter dem Mikroskope als dünne quadratische, fast farblose, zu Büscheln vereinigte Tafeln, oder bisweilen als gelbe und stärkere, isolirte Prismen erscheinen. Es ist leicht löslich in heissem Wasser und scheidet sich beim Erkalten wieder in gelben Flittern ab. Seine Entstehung erklärt sich durch folgende Gleichung:

$$\underbrace{\left\{\begin{matrix} H_4N \\ Pt \\ H_2 \end{matrix}\right\} NCl + PtCl_2}_{\text{Ammon-Platammoniumchlorür-Platinchlorid}} + Cl = \underbrace{\left\{\begin{matrix} H_4N \\ PtCl \\ H_2 \end{matrix}\right\} NCl + PtCl_2}_{\text{Ammon-Chlorplatammoniumchlorür-Platinchlorid.}}$$

Beim Erhitzen dieses Salzes entweicht wenig Wasser, Chlorwasserstoffsäure, Chlorammonium und Stickstoff, während metallisches Platin zurückbleibt. Chlorwasserstoffsäure fällt aus der Lösung desselben einen gelblich-weissen, krystallinischen Niederschlag von Ammon-Chlorplatammoniumchlorür; Salpetersäure schlägt nach einiger Zeit das salpetersaure Salz der sogenannten Gros'schen Base: $\left.\begin{matrix} H_4N \\ PtCl \\ H_2 \end{matrix}\right\} NO . NO_5$ in Krystallnadeln nieder; Chlorammonium erzeugt einen orangegelben Niederschlag von Ammonium-Platinchlorid.

Setzt man das Einleiten von Chlorgas nach dem vollständigen Verschwinden jenes tripelrothen Salzes noch länger fort, so wird das Ammon-Chlorplatammoniumchlorür-Platinchlorid ebenfalls zerstört; es bildet sich nämlich Chlorwasserstoffsäure, und vermittelst dieser dann weiter unlösliches Ammon-Chlorplatammoniumchlorür und Platinchlorid, welches letztere in Lösung geht.

Ammon-Platammoniumchlorür-Platinchlorid, *Chloroplatinate de Diplatosamine*; saures chlorwasserstoffsaures Diplatinamin-Platinchlorid; chlorwasserstoff-chlorplatinsaures Diplatinamin. — Gerhardt nennt nämlich Chlorplatinsäure die Verbindung von Platinchlorid mit Chlorwasserstoffsäure. — a) Olivengrünes Salz: $2\left(\left.\begin{matrix} H_4N \\ Pt \\ H_2 \end{matrix}\right\} NCl\right) + PtCl_2$; b) tripelrothes Salz: $\left.\begin{matrix} H_4N \\ Pt \\ H_2 \end{matrix}\right\} NCl + PtCl_2$. Beide Salze entstehen durch Vermischen der näheren Bestandtheile, ersteres bei einem Ueberschuss des Ammon-Platammoniumchlorürs, letzteres, wenn man dieses Salz nur in geringer Menge anwendet. Das letztere erhielt Gerhardt ferner auch durch Einwirkung von Chlor auf das grüne Salz von Magnus. Siehe Verwandlungen des Magnus'schen Salzes durch Chlor, S. 562.

Ammon-Platammoniumchlorür-Quecksilberchlorid, $\left.\begin{matrix} H_4N \\ Pt \\ H_2 \end{matrix}\right\} NCl + HgCl$. Von Bucton dargestellt. Es fällt als ein voluminöses, krystallinisches Salz nieder, ist leicht löslich in Wasser. Durch Umkrystallisiren kann dasselbe in federartigen Anhäufungen erhalten werden, welche aus lauter Würfeln gebildet sind; bei schneller Abkühlung krystallisirt es in perlmutterglänzenden Schüppchen; regelmässigere Krystalle erhält man aus einer sauren Lösung. Es verträgt eine ziemlich hohe Temperatur, schmilzt später, giebt Salmiak und Quecksilberchlorid, und hinterlässt metallisches Platin.

Ammon-Platammoniumchlorür-Zinkchlorid, $\left.\begin{matrix} H_4N \\ Pt \\ H_2 \end{matrix}\right\} NCl + ZnCl$, fällt beim Vermischen der Lösungen beider Salze nieder und kann durch Wiederauflösen in Wasser, Fällen mit Weingeist und Umkrystallisiren aus heisser, wässeriger Lösung gereinigt werden.

Ammon-Platammoniumchlorür-Zinnchlorid kann durch Zusammenbringen der Componenten in stark sauren Lösungen, Waschen mit Chlorwasserstoffsäure und Alkohol in fester Form erhalten werden.

Ammon-Platammoniumchlorür-Zinnchlorür fällt als weisser, voluminöser, in der Hitze löslicher Körper nieder. Die Krystalle enthalten leicht etwas Zinnchlorid. In heisser Lösung zersetzt sich das Salz; die Lösung nimmt dann eine rothe Farbe an. Der Niederschlag, welcher sich aus einer solchen Lösung absetzt, enthält reducirtes Platin nebst Zinnoxyd, und die Lösung selbst Salmiak.

Ammon-Platammoniumjodür, syn. *Jodhydrate de Diplatosammine* (Gerhardt), $\left.\begin{matrix} H_4N \\ Pt \\ H_2 \end{matrix}\right\} NI$, wird erhalten durch Zerlegung einer siedenden Auflösung des schwefelsauren Salzes mit Jodbarium; er schlägt sich beim Erkalten in perlmutterglänzenden Blättchen nieder, welche sich in kaltem Wasser wenig, in heissem in grösserer Menge lösen. Beim Sieden der Lösung entsteht Platammoniumjodür und Ammoniak.

Chromsaures Ammon-Platammoniumoxyd (saures). Zersetzt man die Lösung des Ammon-Platammoniumchlorürs mit Chromsäure, so erhält man einen starken, gelben, in Wasser nur schwer löslichen Niederschlag. Aus dieser Lösung setzt sich das Salz in würfelförmigen Krystallkörnern ab. Es ist unlöslich in Alkohol und scheint von verdünnter Schwefelsäure nicht angegriffen zu werden. Beim Kochen mit Chlorwasserstoffsäure und Alkohol zersetzt es sich in Chromoxyd und Ammon-Chlorplatammonium, die sogenannte Gros'sche Base, $Pt\,Cl\,H_6N_2 + Cl$, unter Bildung von Aldehyd; bei etwas über 100°C. wird es ebenfalls zersetzt.

Ammon-Platammoniumsulfocyanür mit Platinsulfocyanür, $\left\{\begin{matrix} H_4N \\ Pt \\ H_2 \end{matrix}\right\} N . Cy S_2 + Pt Cy S_2$. Von Bucton dargestellt durch Fällen von Ammon-Platammoniumchlorür mit einer löslichen Doppelverbindung von Platinsulfocyanid und einem anderen Sulfocyanid-Metall. Es bildet ein fleischrothes, in Wasser und Alkohol unlösliches Pulver, welches beim Erhitzen Ammoniak ausgiebt und dann wie Zunder brennt.

Kohlensaures Ammon-Platammoniumoxyd, syn. *Carbonate de Diplatosammine* (Gerhardt); a) neutrales Salz; wird erhalten, wenn man eine Lösung von Ammon-Platammoniumoxydhydrat der Luft aussetzt. — Formel: $Pt H_6 N_2 O . C O_2 + HO = \left\{\begin{matrix} H_4N \\ Pt \\ H_2 \end{matrix}\right\} NO . CO_2 + HO$. b) Saures Salz: $Pt H_6 N_2 O . 2 C O_2 + HO = \left\{\begin{matrix} H_4N \\ Pt \\ H_2 \end{matrix}\right\} NO . CO_2 + HO . CO_2$, entsteht, nach Reiset, wenn man einen Strom von Kohlensäure durch eine Auflösung der Basis leitet; es schlägt sich dann als ein weisses Krystallpulver nieder. c) Ander-

thalbfach-kohlensaures Salz, $PtH_6N_2O.2CO_2 + HO + PtH_6N_2O.CO_2 = 2\left(\left.\begin{matrix}H_4N\\Pt\\H_2\end{matrix}\right\} NO.CO_2\right) + HO.CO_2$, wird als eine weisse, bitter schmeckende Krystallmasse erhalten, wenn man die Auflösung des sauren Salzes zum Sieden erhitzt.

Salpetersaures Ammon-Platammoniumoxyd, syn. *Nitrate de Diplatosammine* (Gerhardt). — Formel: $\left.\begin{matrix}H_4N\\Pt\\H_2\end{matrix}\right\} NO.NO_5$. Dieses Salz schlägt sich in farblosen oder gelben Nadeln nieder beim Zusammenbringen von Ammon-Platammoniumchlorür mit Salpetersäure; durch Waschen mit Alkohol und Umkrystallisiren aus heissem Wasser wird es rein erhalten. Erhitzt man dieses Salz bei Gegenwart von Alkohol und Salpetersäure zum Sieden, so entwickelt sich ein, Nase und Augen in hohem Grade reizender Dampf, während sich eine weisse, ins Gelbe spielende Substanz absetzt, welche in Wasser unlöslich ist. Dieselbe enthält ungefähr 46,5 Proc. Platin und 2,9 Proc. Wasserstoff, und löst sich in Salpetersäure, unter Bildung einer krystallinischen Masse. Bringt man den Dampf des salpetersauren Salzes in verdünnter Salpetersäure mit dem erwähnten Dampfe zusammen, so entsteht ein blauer Körper (Peyrone).

Schwefelsaures Ammon-Platammoniumoxyd, syn. *Sulfate de Diplatosammine* (Gerhardt). — Formel: $\left.\begin{matrix}H_4N\\Pt\\H_2\end{matrix}\right\} NO.SO_3$. Es entsteht, wenn man eine Lösung von Ammon-Platammoniumchlorür mit schwefelsaurem Silberoxyd, oder, nach Peyrone, einfach mit Schwefelsäure versetzt. Mit jedem Tropfen zugesetzter Schwefelsäure sieht man eine Menge kleiner glänzender Schuppen von ausgezeichneter Schönheit niederfallen, welche aber höchst wahrscheinlich zweifach-schwefelsaures Salz sind. Um das neutrale Salz darzustellen, hat man nur die beschriebenen Schuppen in Wasser zu lösen. Da dasselbe bei weitem weniger löslich ist als das saure, so scheidet es sich beim Erkalten beinahe vollständig in Gestalt sehr regelmässiger farbloser, oder gelber Quadratoctaëder ab. Diese Verbindung löst sich in 50 bis 60 Theilen siedenden, nur wenig in kaltem Wasser, gar nicht in gewöhnlichem Alkohol; dagegen ist das Salz in verdünnter Schwefelsäure löslich, worauf man beim Abdampfen und Erkalten die schon erwähnten Schuppen wieder erhält. Concentrirt man die Flüssigkeit stärker, so erscheinen alsbald eine Menge blutrother Nadeln auf der Oberfläche derselben, welche indessen ausserordentlich leicht wieder in jene Schuppen übergehen. Bei noch stärkerem Eindampfen verwandelt sich das Salz in eine schwarze Masse, aus welcher sich bei Zusatz von Wasser eine beträchtliche Menge von Platin ausscheidet.

Aethylammon-Aethyl-Platammonium.

Aethylammon-Aethyl-Platammoniumchlorür, syn. Aethylodiplatosammoniumchlorid; Zusammensetzung:

$$PtC_8H_{14}N_2Cl = \left.\begin{matrix} \left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ H_3 \end{matrix}\right\} N \\ C_4H_5 \\ Pt \\ H \end{matrix}\right\} NCl.$$

Das Aethylamin wirkt auf Platinchlorür sogleich unter bedeutender Wärmeentwickelung ein und liefert ein dem grünen Magnus'schen Salze entsprechendes, rehfarbenes Pulver von der Formel $2\,C_4H_7N\,.\,2\,PtCl$. Aus diesem erhält man dann durch Erwärmen mit überschüssigem Aethylamin das Aethylammon-Aethyl-Platammoniumchlorür. Dasselbe bildet schöne, farblose Krystalle, welche sehr löslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol sind (Wurtz). Das schwefelsaure Salz erhielt Wurtz durch Zersetzung des Chlorürs mit Schwefelsäure in farblosen, voluminösen Krystallen. Siehe auch Suppl. S. 466.

Methylammon-Methyl-Platammonium.

Methylammon-Methyl-Platammoniumchlorür, syn. Methylodiplatosammoniumchlorid; Zusammensetzung:

$$PtC_4H_{10}N_2Cl = \left.\begin{matrix} \left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ H_3 \end{matrix}\right\} N \\ C_2H_3 \\ Pt \\ H \end{matrix}\right\} NCl.$$

Durch Behandlung von in Wasser aufgeschwemmtem Platinchlorür mit einer concentrirten Lösung von Methylamin erhielt Wurtz unter Wärmeentwickelung ein unlösliches, grünes, dem grünen Magnus'schen Salze vollkommen entsprechendes Salz von der Zusammensetzung: $2(PtCl\,.\,C_2H_5N)$. Die dem Ammon-Platammonium entsprechende Methylammonverbindung wird nicht durch Erwärmen des grünen Salzes mit überschüssigem Methylamin erhalten. Ersteres löst sich nach und nach bis auf einen geringen Rückstand auf. Beim Verdampfen bis zur Syrupsdicke erhält man das Methylammon-Methyl-Platammoniumchlorid in Krystallen, welche, da sie in Wasser sehr leicht löslich sind, zur Reinigung aus Alkohol umkrystallisirt werden müssen. Bis 160^0 erhitzt, verliert das Salz Methylamingas und giebt beim Wiederauflösen ein zweites, etwas schwerer lösliches Salz.

Ueber das Phenylammon-Phenyl-Platammoniumchlorür,

$$Pt\,C_{24}H_{14}N_2Cl = \left.\begin{matrix} \left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ H_3 \end{matrix}\right\} N \\ C_{12}H_5 \\ Pt \\ H \end{matrix}\right\} NCl$$

ist nur Weniges bekannt.

Oxyplatammonium.

Hypothetisches Radical in dem Platinamin von Gerhardt und dessen Verbindungen; Zusammensetzung: $\left.\begin{matrix} PtO \\ H_3 \end{matrix}\right\} N$.

Oxyplatammoniumoxydhydrat, Platinamin (Gerhardt): Formel: $\left.\begin{matrix} PtO \\ H_3 \end{matrix}\right\} NO\,.\,HO + HO$ (Kolbe); (nach Gerhardt: $NH, pt_2 + 4\,HO$). Diese von Gerhardt entdeckte Platinbase schei-

det sich in kleinen, gelben, glänzenden Krystallen ab, wenn man eine siedende Lösung des neutralen salpetersauren Salzes der Basis mit überschüssigem Ammoniak versetzt. Die fest an den Gefässwänden haftenden Krystalle werden durch Decantiren von der Mutterlauge befreit und mit siedendem Wasser behandelt, wobei sich dieselben ablösen und am Boden in Gestalt eines schweren, gelben, stark glänzenden Krystallpulvers sich ansammeln. Die ammoniakalische Mutterlauge liefert beim Verdunsten eine neue Krystallisation. Die Krystalle sind mikroskopische, sehr kurze rhomboidale Prismen, welche bei 130° C. nicht an Gewicht verlieren. Das Oxyplatammoniumoxydhydrat verknistert beim Erhitzen in einer verschlossenen Röhre, unter Entwickelung von Wasser und Ammoniak und Zurücklassung von metallischem Platin. In reinem Wasser ist dasselbe fast unlöslich, in heissen verdünnten Säuren (selbst in Essigsäure) löst es sich leicht auf. Siedende Kalilauge löst die Verbindung weder auf, noch treibt sie Ammoniak aus derselben aus. Das Oxyplatammoniumoxydhydrat bildet mit einer grossen Menge von Säuren krystallisirbare Salze.

Oxalsaures Oxyplatammoniumoxyd, *Oxalate de Platinammine* (Gerhardt), $\left\{\begin{matrix} PtO \\ H_3 \end{matrix}\right\} NO . C_2O_3 + 2HO$. (Formel nach Gerhardt: $C_4H_2O_8, 2NHpt_2 + 6$ aq). Entsteht durch Fällung des neutralen salpetersauren Salzes mit oxalsaurem Ammoniak als ein gelber, krystallinischer, in heissem Wasser löslicher, in kaltem unlöslicher Niederschlag. Explodirt beim Erhitzen für sich.

Salpetersaures Oxyplatammoniumoxyd; *Nitrate neutre de Platinammine* (Gerhardt), $\left\{\begin{matrix} PtO \\ H_3 \end{matrix}\right\} NO . NO_5 + 3HO$. (Formel nach Gerhardt: $NHO_6, NHpt_2 + 4$ aq). Zur Darstellung desselben kocht man das in viel Wasser vertheilte Chlorplatammoniumchlorür so lange mit überschüssigem salpetersauren Silberoxyd, als noch ein Niederschlag von Chlorsilber entsteht. Aus der heiss filtrirten Lösung scheidet sich das Salz beim Erkalten als ein körnig-krystallinisches gelbliches Pulver ab, bestehend aus mikroskopischen rhombischen oder sechsseitigen Tafeln. Es löst sich nur sehr wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser; die gelbliche Lösung röthet Lackmus, giebt mit Kali oder Ammoniak einen Niederschlag von Oxyplatammoniumoxydhydrat, mit kohlensaurem Natron einen gelblich-weissen, krystallinischen, mit phosphorsaurem Natron einen flockigen, weissen, im Ueberschusse des Fällungsmittels löslichen Niederschlag. In gelinder Wärme bewirkt Chlorwasserstoffsäure eine Fällung von Chlorplatammoniumchlorür, oder auch vielleicht von Oxyplatammoniumchlorür.

Wird die Lösung jenes Salzes mit überschüssiger Salpetersäure vermischt, und darauf durch Eindampfen concentrirt, so gesteht die Flüssigkeit, nachdem der grösste Theil der überschüssigen Säure verjagt ist, zu einer krystallinischen, aus mikroskopischen Prismen bestehenden Masse. Diese neue Verbindung ist in kaltem Wasser fast unlöslich, und kann daher damit ausgewaschen und gereinigt werden. Im reinen Zustande bildet sie ein gelbliches Pulver. Selbst kochendes Wasser löst nur wenig davon auf. Aber von salpetersäurehaltigem heissem Wasser wird sie leicht, besonders in der Wärme, aufgenommen, und setzt sich beim Erkalten wieder krystallinisch ab.

Gerhardt nennt dieses Salz *binitrate de platinammin*, und hält es nach der Formel: $2\,NHO_6,\ NH\,pt_2$ zusammengesetzt. Die Annahme, dass dasselbe ein saures salpetersaures Salz sey, wird allein schon dadurch eine sehr unwahrscheinliche, dass es in Wasser fast unlöslich ist. Auch fehlt ihm, um es als saures salpetersaures Oxyplatammoniumoxyd zu betrachten, 1 Aeq. Basiswasser für das zweite Atom Salpetersäure: $\left\{\begin{matrix} PtO \\ H_3 \end{matrix}\right\} O\,.\,2\,NO_5$. Noch nicht veröffentlichte Versuche von Grimm machen es sehr wahrscheinlich, dass dieses Salz eine ganz andere Zusammensetzung hat.

Ebenso verhält es sich mit dem von Gerhardt *bisulfate de platinammin* genannten Salze, dem er die Zusammensetzung: $S_2O_8H_2,\ NH\,pt_2$ zuschreibt, ein gelbes, sauer schmeckendes, in heissem Wasser ziemlich lösliches Pulver, welches sich beim Abdampfen einer Lösung von Oxyplatammoniumoxydhydrat in verdünnter Schwefelsäure in Form krystallinischer Blättchen abscheidet, die durch Waschen mit Wasser und Alkohol gereinigt werden.

Abkömmling des Oxyplatammoniums.

Ammon-Oxyplatammonium.

Ein noch nicht isolirtes platinhaltiges Radical, welches das Ammonium in Gerhardt's Diplatinamminsalzen, und nach der Formel: $\left\{\begin{matrix} H_4N \\ PtO \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$ zusammengesetzt seyn würde. Da die Salze desselben weder durch Kalilauge, noch durch Ammoniak gefällt werden, so ist auch das Ammon-Oxyplatammoniumoxydhydrat noch nicht bekannt. — Jene bilden sich durch Einwirkung von Salpetersäure auf die Ammon-Platammoniumverbindungen, und haben grosse Neigung, mit den Ammon-Chlorplatammoniumoxydsalzen Doppelverbindungen einzugehen (s. d. S. 573). — Nach Gerhardt, der in allen diesen Verbindungen ein Ammoniak, das Diplatinamin $= H_4N_2\,pt_2$, annimmt, existiren neutrale, anderthalbfache und saure Salze, und zwar sind, nach ihm, die Salze von Gros zweifachsaure, die von von Raewsky anderthalbfachsaure Salze.

Oxalsaures Ammon-Oxyplatammoniumoxyd mit Salpetersäure; a) $2\left(\left\{\begin{matrix} H_4N \\ PtO \\ H_2 \end{matrix}\right\} NO\,.\,C_2O_3\right) + HO\,.\,NO_5$, (*Sesquinitro-oxalate de Diplatinammine:* $\left\{\begin{matrix} C_4H_2O_8\,.\,N_2H_4\,pt_2 \\ NHO_6\,.\,N_2H_4\,pt_2 \end{matrix}\right\} + 2\,aq.$ Gerhardt). Wird erhalten durch Fällung des sauren salpetersauren Salzes durch oxalsaures Ammoniak, und bildet weisse, voluminöse, in kaltem, wie in heissem Wasser unlösliche Flocken. Ueber 130° C. erhitzt, explodirt dasselbe.

Durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure entsteht ein anderes Salz, welches sich beim Erkalten in kleinen weissen Kryställchen absetzt. Gerhardt nennt dasselbe *binitro-oxalate de Diplatinammine*, und giebt ihm nach einer Platinbestimmung die Formel: $\left\{\begin{matrix} C_4H_2O_8,\,N_2H_4\,pt_2 \\ 2\,NHO_6,\,N_2H_4\,pt_2 \end{matrix}\right\}$.

Salpetersaures Ammon-Oxyplatammoniumoxyd; a) neutrales Salz: $\left\{\begin{matrix} H_4N \\ PtO \\ H_2 \end{matrix}\right\} NO . NO_5 + HO$; (*Nitrate neutre de Diplatinammine* Gerhardt); Formel nach Gerhardt: $NHO_6 . N_2 H_4 pt_2 + 2 aq.$ Dasselbe setzt sich als weisses, amorphes Pulver ab beim Erhitzen des sauren Salzes mit Ammoniak. Es ist leicht löslich in heissem, wenig in kaltem Wasser; beim Erhitzen in einer Röhre verpufft es heftig und färbt sich beim Befeuchten mit Schwefelsäure blau. Beim Kochen einer wässerigen Lösung dieses Salzes mit Chlorwasserstoffsäure scheidet sich Ammon-Platammoniumchlorür ab.

b) Saures Salz, $2\left(\left\{\begin{matrix} H_4N \\ PtO \\ H_2 \end{matrix}\right\} NO . NO_5\right) + HO . NO_5$; (*Sesquinitrate de Diplatinammine:* $3 NHO_6 . 2 N_2 H_4 pt_2 + 2 aq$ Gerhardt). Man erhält diese Verbindung, wenn man salpetersaures Ammon-Platammoniumoxyd so lange mit concentrirter Salpetersäure erwärmt, bis sich keine rothen Dämpfe mehr zeigen:

$$\underbrace{2\left(\left\{\begin{matrix} H_4N \\ Pt \\ H_2 \end{matrix}\right\} NO . NO_5\right)}_{\text{salpeters. Ammon-Plat-ammoniumoxyd.}} + 2 HO . NO_5 = \left[2\left(\left\{\begin{matrix} H_4N \\ PtO \\ H_2 \end{matrix}\right\} NO . NO_5\right) + HO . NO_5\right] + NO_4.$$

In Berührung mit dieser Säure zerfallen die Krystalle jenes Salzes zu einem himmelblauen Pulver, welches sich in siedendem Wasser zu einer farblosen Flüssigkeit auflöst, aus welcher sich beim Erkalten das saure Salz als weisses, krystallinisches, in kaltem Wasser wenig lösliches Pulver abscheidet.

Chlorplatammonium.

Formel: $\left\{\begin{matrix} PtCl \\ H_3 \end{matrix}\right\} N$. Von diesem Radical, welches im freien Zustande ebenfalls noch nicht dargestellt ist, kennt man bis jetzt nur eine einzige einfache Verbindung, nämlich das:

Chlorplatammoniumchlorür, (*Bichlorhydrate de Platinammine* Gerhardt). Zusammensetzung: $\left\{\begin{matrix} PtCl \\ H_3 \end{matrix}\right\} NCl$; nach Gerhardt: $2 HCl . HNpt_2$. Dieses Salz, welches den Ausgangspunkt für die Darstellung aller Oxyplatammoniumoxydsalze (Platinamminsalze Gerhardt's) bildet, stellte Gerhardt aus dem Platammoniumchlorür, durch Einwirkung von Chlor auf dasselbe dar. Es ist diese Bildung ganz analog der des Ammon-Chlorplatammoniumchlorürs (chlorwasserstoffsaures Salz der Gros'schen Base) aus dem Ammon-Platammoniumchlorür:

$$\left\{\begin{matrix} H_4N \\ Pt \\ H_2 \end{matrix}\right\} NCl + Cl = \left\{\begin{matrix} H_4N \\ PtCl \\ H_2 \end{matrix}\right\} NCl$$

Ammon-Platammouium-chlorür — Ammon-Chlorplat-ammoniumchlorür.

$$\left\{\begin{matrix} Pt \\ H_3 \end{matrix}\right\} NCl + Cl = \left\{\begin{matrix} PtCl \\ H_3 \end{matrix}\right\} NCl.$$

Platammoniumchlorür — Chlor-Platammoniumchlorür.

Man vertheilt das Platammoniumchlorür in Wasser, erhitzt zum Sieden und leitet so lange einen Strom von Chlorgas hindurch, bis die blassgelbe Farbe dasselbe in Citrongelb übergegangen ist, und alles Platammoniumchlorür sich in ein schweres, aus octaëderförmigen Krystallen bestehendes Pulver verwandelt hat. Die Einwirkung ist dann beendigt, wenn die allmällig farblos gewordene Lösung anfängt, sich röthlich zu färben, in Folge der nun beginnenden weitergehenden Einwirkung des Chlors auf das Chlorplatammoniumchlorür (Grimm). Dieses ist in kaltem Wasser unlöslich, in siedendem und chlorwasserstoffsäurehaltigem nur sehr wenig löslich. Das Salz wird durch Kochen mit Ammoniak vollständig gelöst; aus der Lösung scheidet sich beim Verdunsten ein gelber, krystallinischer Niederschlag von Ammon-Chlorplatammoniumchlorür, $\left\{\begin{matrix} H_4N \\ PtCl \\ H_2 \end{matrix}\right\} NCl$, (Chlorverbindung der Gros'schen Reihe) aus. Weder concentrirte Salpetersäure, noch Schwefelsäure wirken, selbst nicht beim Kochen, auf das Chlorplatammoniumchlorür ein; Platinchloridlösung eben so wenig. Aetzkali entwickelt selbst beim Sieden damit keine Spur Ammoniak, löst es jedoch zu einer goldgelben Flüssigkeit, aus welcher Säuren einen schmutziggelben, in Essigsäure unlöslichen Niederschlag fällen, der sich anders verhält wie Platin, aber noch nicht weiter untersucht ist.

Abkömmling des Chlorplatammoniums.

Ammon-Chlorplatammonium.

Formel: $\left\{\begin{matrix} H_4N \\ PtCl \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$. Dieses Radical lässt sich in den Salzen von Gros und Raewsky existirend annehmen. Dass das Chlor dieses Radicals nicht ausserhalb desselben steht, sondern wesentlich zur Constitution desselben gehört, geht daraus hervor, dass es, nach Gros, auf die gewöhnliche Weise, durch salpetersaures Silberoxyd in den Salzen dieses Radicals nicht angezeigt wird, sondern dass dasselbe nur nachgewiesen werden kann, wenn man das betreffende Salz, mit kohlensaurem Natron gemengt, glüht, wobei ein Rückstand von Chlornatrium mit metallischem Platin bleibt. Wenn auch Gros in dieser Behauptung, dass das Chlor durch Silberlösung gar nicht angezeigt würde, etwas zu weit gegangen ist, so tritt diese Reaction jedenfalls erst nach längerer Zeit ein. Nach Gerhardt werden beim mehrmaligen Aufkochen einer Lösung von Ammon-Chlorplatammoniumchlorür mit einem geringen Ueberschuss von salpetersaurem Silberoxyd drei Viertheile des ganzen Chlorgehalts als Chlorsilber ausge-

fällt, während das letzte Viertel nicht in dieser Form niedergeschlagen wird, sondern, als Glied einer Doppelverbindung, sich mit dieser aus dem Filtrate von Chlorsilber absetzt, wie folgende Gleichung zeigt:

$$2\underbrace{\left[\left.\begin{matrix}H_4N\\PtCl\\H_2\end{matrix}\right\}NCl\right]}_{\text{Ammon-Chlorplatammoniumchlorür}}+x(AgO.NO_5)=\underbrace{\left[\left.\begin{matrix}H_4N\\PtCl\\H_2\end{matrix}\right\}NO.NO_5+\left.\begin{matrix}H_4N\\PtO\\H_2\end{matrix}\right\}NO.NO_5\right]}_{\textit{Sesquichlorhydro-nitrate de Diplatinammine}\text{ (Gerhardt).}}$$

$$+\ 3\,AgCl + NO_5.$$

Nach neueren Versuchen von Grimm, schlägt salpetersaures Silberoxyd aus der Lösung jenes Salzes ungefähr die Hälfte des Chlors als Chlorsilber in der Kälte nieder, während bei nachherigem längeren Kochen des Filtrats die andere Hälfte gefällt wird. Jedenfalls geht aus diesen Versuchen hervor, dass die beiden Chloräquivalente in der genannten Verbindung eine verschiedene Stelle einnehmen.

Das Ammon-Chlorplatammoniumoxyd, die Gros'sche Platinbase: $PtH_6N_2ClO = \left.\begin{matrix}H_4N\\PtCl\\H_2\end{matrix}\right\}NO$, ist nur in Verbindung mit Sauerstoffsäuren bekannt.

Ausser den einfachen Salzen desselben ist noch eine Reihe von Doppelverbindungen derselben mit Ammon-Oxyplatammoniumoxydsalzen bekannt, als welche man die Raewsky'schen Salze ansprechen darf.

Ammon-Chlorplatammoiumchlorür, syn. *Bichlorhydrate de Diplatinammine* (Gerhardt). — Zusammensetzung: $\left.\begin{matrix}H_4N\\PtCl\\H_2\end{matrix}\right\}NCl$, oder vielleicht: $\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H_3\\PtCl\end{matrix}\right\}N\\H_3\end{matrix}\right\}NCl$ (Grimm), nach Gerhardt: $2\,HCl, N_2H_4pt_2$. Diese Verbindung wurde zuerst von Gros dargestellt durch Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure oder von Chlormetallen auf das salpetersaure Salz der Gros'schen Base (salpetersaures Ammon-Chlorplatammoniumoxyd). Bei weitem vorzüglicher ist jedoch die von Reiset angegebene Methode, wonach man diese Verbindung sehr leicht erhält, wenn man durch die Lösung von Ammon-Platammoniumchlorür einen Strom von Chlorgas leitet. Das sehr schwer lösliche Ammon-Chlorplatammoniumchlorür scheidet sich alsbald in Form eines schweren, hellgelben Krystallpulvers ab; man darf jedoch die Einwirkung des Chlors nicht zu lange fortdauern lassen, indem sich alsdann der hellgelbe Niederschlag zu einer gelblich-rothen, der Platinchloridlösung ähnlichen Flüssigkeit auflöst. Nach Gerhardt erhält man diese Verbindung auch durch Kochen des Chlorplatammoniumchlorürs mit Ammoniak; nachdem sich dieses vollständig gelöst, und das überschüssige Ammoniak durch Abdampfen verflüchtigt hat, setzt sich das Ammon-Chlorplatammoniumchlorür als hellgelbes Krystallpulver nieder. Bei langsamem Verdunsten des Ammoniaks erhält man deutlich ausgebildete Octaëder. Durch Waschen mit siedendem Wasser und Umkrystallisiren aus der Lösung erhält man das Salz vollkommen rein. —

Endlich entsteht diese Verbindung noch, wenn man eine Lösung von salpetersaurem Ammon - Oxyplatammoniumoxyd mit Chlorwasserstoffsäure fällt.

Beim Kochen dieses Salzes mit Kalilauge findet eine langsame Ammoniakentwickelung statt; ein Theil der Verbindung löst sich mit gelber Farbe, während ein anderer Theil sich in gelblich-weisse Flocken verwandelt, welche in Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure nur sehr wenig löslich sind. Die gelbe Lösung liefert beim Behandeln mit Säuren einen reichlichen weissen Niederschlag. — Identisch mit diesem Salze ist, nach Gerhardt, das von Raewsky als $Pt_2N_4H_{12}Cl_2O_2, Cl_2$ betrachtete Salz.

Ammon - Chlorplatammoniumchlorür - Platinchlorid, $\left\{\begin{matrix}H_4N\\PtCl\\H_2\end{matrix}\right\} NCl + PtCl_2$, *Bichlorhydro - chloroplatinate de Diplatinammine* $\left\{\begin{matrix}PtCl_3H\\ClH\end{matrix}\right\}, N_2H_4pt_2 + aq.$ (Gerhardt). Entsteht, nach Gerhardt, wenn man Chlorgas in die wässerige Lösung der Verbindung: $\left\{\begin{matrix}H_4N\\Pt\\H_2\end{matrix}\right\} NCl + PtCl_2$ (Ammon - Platammoniumchlorür - Platinchlorid) leitet, bis die rothe Farbe desselben verschwunden ist, die Lösung verdunstet, und Alkohol zufügt. Hierbei scheidet sich die neue Verbindung in gelben, glänzenden Flittern aus, welche nach dem Trocknen orangegelb werden, in heissem Wasser leicht löslich, in Alkohol unlöslich sind. (Siehe auch „Magnus'sches Salz; Verwandlungen durch Chlor S. 562). Diese Verbindung entsteht ferner, wenn man das in Wasser suspendirte Ammon-Chlorplatammoniumchlorür einer weiteren Einwirkung von Chlorgas aussetzt. In dem Maasse, als man Chlor zuleitet, löst sich das Chlorür auf zu einer intensiv rothen Flüssigkeit, aus welcher sich beim Abdampfen obige Verbindung in sehr glänzenden gelben Krystallflittern absetzt, während eine leichter lösliche, nicht weiter untersuchte Verbindung in Lösung bleibt (Grimm).

Oxalsaures Ammon - Chlorplatammoniumoxyd, *Bichlorhydro - oxalate de Diplatinammine* (Gerhardt); oxalsaures Salz von Gros, $\left\{\begin{matrix}H_4N\\PtCl\\H_2\end{matrix}\right\} NO.C_2O_3$, wird, nach Gros, erhalten, wenn man eine Lösung des schwefelsauren oder salpetersauren Salzes mit Oxalsäure oder oxalsaurem Kali versetzt. Es bildet einen weissen, körnigen Niederschlag.

Salpetersaures Ammon - Chlorplatammoniumoxyd, *Bichlorohydro - nitrate de Diplatinammine* (Gerhardt); salpetersaures Salz von Gros, $\left\{\begin{matrix}H_4N\\PtCl\\H_2\end{matrix}\right\} NO.NO_5$. Digerirt man, nach Gros, das grüne Magnus'sche Salz, Ammon-Platammoniumchlorür-Platinchlorür, mit Salpetersäure (nach Raewsky darf man die Säure nicht im Ueberschuss und nicht zu concentrirt anwenden), so verwandeln sich die grünen Krystalle in ein weisses, krystallinisches Pulver, welches sich, unter Zurücklassung der Hälfte des Platins des Magnus'schen Salzes, im metallischen Zustande, leicht in Wasser löst. Beim Verdampfen dieser

Lösung erhält man das salpetersaure Salz in farblosen, oder schwach gelblichen, glänzenden, flachen Prismen.

Schwefelsaures Ammon-Chlorplatammoniumoxyd, *Bichlorohydro-sulfate de Diplatinammine* (Gerhardt), schwefelsaures Salz von Gros, $\left\{\begin{matrix} H_4N \\ PtCl \\ H_2 \end{matrix}\right\} NO.SO_3$. Entsteht durch Erhitzen von Ammon-Chlorplatammoniumchlorür mit Schwefelsäure, ferner durch Auflösen des salpetersauren Salzes in verdünnter Schwefelsäure, sowie endlich beim Vermischen des salpetersauren Salzes mit schwefelsaurem Natron. Nach dem Concentriren der Lösung krystallisirt dasselbe in kleinen Nadeln aus.

Doppelverbindungen der Salze von Ammon-Chlorplatammonium und Ammon-Oxyplatammonium.

Es gehören hierher die Salze von Raewsky, in welcher dieser Chemiker eine Platinbase von der Zusammensetzung: $Pt_2H_{12}ClN_4O_5$ angenommen hatte, und welche, nach Gerhardt, als Sesquisalze von Diplatinamin zu betrachten sind. Ist schon durch Gerhardt's Interpretation der sehr complicirten Formeln der Raewsky'schen Salze die Betrachtungsweise derselben bedeutend vereinfacht, so erscheint doch ihre Zusammensetzung jedenfalls noch einfacher, wenn man jene Salze als Doppelverbindungen betrachtet, in deren näheren Bestandtheilen man ein chlorhaltiges und ein sauerstoffhaltiges Radical, Ammon-Chlorplatammonium und Ammon-Oxyplatammonium annimmt.

Kohlensaures Ammon-Chlorplatammoniumoxyd und kohlensaures Ammon-Oxyplatammoniumoxyd: $\left\{\begin{matrix} H_4N \\ PtCl \\ H_2 \end{matrix}\right\} NO.CO_2 + \left\{\begin{matrix} H_4N \\ PtO \\ H_2 \end{matrix}\right\} NO.CO_2 + HO$ (*Sesquichlorhydro-carbonate de Diplatinammine:* $\left\{\begin{matrix} C_4O_8H_2 . N_2H_4pt_2 \\ HCl \quad . N_2H_4pt_2 \end{matrix}\right\} + 2HO$, Gerhardt). Raewsky betrachtet es als saures kohlensaures Salz der Base: $Pt_2 \left\{\begin{matrix} Cl \\ O \end{matrix}\right\} O_4H_{12}N_4$. Man erhält dasselbe durch Fällen des salpetersauren Doppelsalzes mit kohlensaurem Ammoniak; bei Anwendung concentrirter Lösungen erhält man es als weissen, körnigen Niederschlag; aus verdünnten Lösungen scheidet es sich nach längerem Stehen in perlmutterglänzenden Krystallisationen aus, welche sich, bei 120° C. getrocknet, gleichfalls in ein weisses körniges, in Wasser unlösliches Pulver verwandeln.

Oxalsaures Ammon-Chlorplatammoniumoxyd und oxalsaures Ammon-Oxyplatammoniumoxyd, syn. *Sesquichlorhydro-oxalate de diplatinammine* (Gerhardt); oxalsaures Salz der ersten Raewsky'schen Base. Zusammensetzung: $\left\{\begin{matrix} H_4N \\ PtCl \\ H_2 \end{matrix}\right\} NO.C_2O_3 + \left\{\begin{matrix} H_4N \\ PtO \\ H_2 \end{matrix}\right\} NO.C_2O_3 + HO$; Formel nach Gerh.: $\left\{\begin{matrix} C_4H_2O_8, N_2H_4pt_2 \\ ClH, \quad N_2H_4pt_2 \end{matrix}\right\} + 2HO$. Wird erhalten, wenn man zu einer heissen Lösung des sal-

petersauren Doppelsalzes oxalsaures Ammoniak setzt; es scheidet sich als ein gelblichweisses Krystallpulver ab; unlöslich in Wasser.

Phosphorsaures Ammon-Chlorplatammoniumoxyd und Ammon-Oxyplatammoniumoxyd, syn. *Sesquichlorhydro-phosphate de Diplatinammine* (Gerh.); salpeters. Salz der ersten Raewsky'schen Base. Zusammensetzung: $\left[\left.\begin{matrix}H_4N\\ PtCl\\ H_2\end{matrix}\right\} NO, \left\{\begin{matrix}H_4N\\ PtO\\ H_2\end{matrix}\right\} NO, HO\right]$. $PO_5 + HO$. Formel nach Gerhardt: $\left\{\begin{matrix}PO_8H_3, & N_2H_4pt_2\\ ClH, & N_2H_4pt_2\end{matrix}\right\} + HO$. Wird erhalten durch doppelte Zersetzung des salpetersauren Doppelsalzes mit gewöhnlichem phosphorsaurem Natron; es krystallisirt aus der kalten verdünnten Lösung in sehr glänzenden, kleinen, weissen, strahlenförmig gruppirten Nadeln, und ist ein dreibasisches Salz mit 1 Aeq. Basiswasser, welches bei 150° C. entweicht.

Salpetersaures Ammon-Chlorplatammoniumoxyd und salpetersaures Ammon-Oxyplatammoniumoxyd; syn. *Sesquichlorhydro-nitrate de Diplatinammine* (Gerhardt); salpetersaures Salz der ersten Raewsky'schen Platinbase. Zusammensetzung: $\left\{\begin{matrix}H_4N\\ PtCl\\ H_2\end{matrix}\right\} NO . NO_5 + \left\{\begin{matrix}H_4N\\ PtO\\ H_2\end{matrix}\right\} NO . NO_5 + HO$. Formel nach Gerhardt: $\left\{\begin{matrix}2NO_6H, & N_2H_4pt_2\\ ClH, & N_2H_4pt_2\end{matrix}\right\} + 2HO$. Es bildet den Ausgangspunkt für die Darstellung der übrigen Raewsky'schen Salze der ersten Reihe. Man stellt dasselbe, nach Raewsky, durch Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf das Magnus'sche Salz dar. Beim Behandeln desselben mit überschüssiger concentrirter Salpetersäure entweichen rothe Dämpfe, unter gleichzeitiger Bildung obiger Verbindung, in Form eines weissen, körnigen Salzes. Nachdem man dasselbe längere Zeit mit Salpetersäure gekocht hat, wäscht man es auf einem Filter mit Wasser aus, löst darauf in kochendem Wasser und verdampft die Lösung über Schwefelsäure. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren erhält man die Verbindung in weissen glänzenden Blättchen oder Krystallschuppen.

Nach Gerhardt erhält man dieses Salz auch, wenn man eine Lösung von Ammon-Chlorplatammoniumchlorür einige Minuten mit einem geringen Ueberschuss von salpetersaurem Silberoxyd kocht. Aus dem Filtrate vom Chlorsilber scheidet sich dasselbe beim Erkalten als gelbliche, krystallinische Masse aus, welche durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser rein erhalten wird. Die wässerige Lösung des reinen Salzes darf mit schwefelsaurem Natron keinen Niederschlag von farblosen Krystallnadeln geben (schwefelsaures Salz von Gros).

Es bildet kleine, gelbliche, sehr glänzende, harte Rhomben, ist wenig löslich in kaltem, ziemlich leicht in siedendem Wasser (Gerhardt). Bei 120° C. getrocknet, giebt das Salz beim weiteren Erhitzen Wasser aus, wobei es schwach explodirt, ferner Chlorammonium, und hinterlässt metallisches Platin. Beim Kochen mit Kalilauge färbt es sich, unter Ammoniakentwickelung, gelb; von verdünnter Schwefelsäure wird es nicht angegriffen.

Ausser diesen Verbindungen nimmt Raewsky noch eine zweite

Platinbase an von der Zusammensetzung: $Pt_2 H_{12} Cl_2 N_4 O_4$. Die Existenz derselben, sowie die ihrer Verbindungen ist gewiss eben so wenig anzunehmen, als die der ersten Base und ihrer Salze.

Das Chlorür dieser Base: $Pt_2 \left\{ \begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix} \right\} O_2 H_{12} N_4 Cl_2$, entsteht, nach Raewsky, wenn man zur Lösung des salpetersauren Salzes der ersten Reihe überschüssige Chlorwasserstoffsäure giebt; es bildet ein weisses, körniges, in Wasser leicht lösliches Pulver.

Das salpetersaure Salz: $Pt_2 \left\{ \begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix} \right\} O_4 H_{12} N_4 . 2 NO_5$, ist in der noch warm abgegossenen, bei der Darstellung des salpetersauren Salzes der ersten Raewsky'schen Base erhaltenen Flüssigkeit enthalten, und setzt sich beim Erkalten nach längerem Stehen daraus ab. Es ist vollkommen weiss, krystallisirt in kleinen glänzenden Nadeln, verknistert beim Erhitzen, indem es Wasser und Salmiak ausgiebt und metallisches Platin zurücklässt. Durch Kalilauge wird es gelb gefärbt, und löst sich beim Kochen damit, unter Ammoniakentwickelung, auf (Raewsky). *Gr.*

Platinbromid[1]), $PtBr_2$ Bildet sich, nach Balard, beim Auflösen fein zertheilten Platins in einem Gemische von Bromwasserstoff- und Salpetersäure. Die Auflösung ist rothbraun, und giebt beim Abdampfen eine braune krystallinische Salzmasse. Nach Bonsdorff verbindet sich dieses Salz mit anderen Bromüren zu Doppelsalzen, ganz ähnlich den Chlordoppelsalzen, und auch von gleicher atomistischer Zusammensetzung mit diesen. Giesst man eine concentrirte Auflösung von Bromkalium in eine Auflösung von Platinbromid, so entsteht das Kalium-Platinbromid, $KBr + PtBr_2$, als ein cochenillerother Niederschlag, löslich in Wasser; aus der wässerigen Lösung krystallisirt das Doppelsalz in wasserfreien, intensiv rothen Körnern. Das Natrium-Platinbromid, $NaBr + PtBr_2 + 6 HO$ bildet dunkelrothe, luftbeständige, leicht in Wasser und Weingeist lösliche Prismen. Ausser diesen sind auch Doppelsalze von Barium, Calcium, Magnesium, Mangan und Zink bekannt. *Gr.*

Platinbromür-Ammoniak s. **Ammon-Platammoniumbromür unter Platinbasen** S. 559.

Platincarburet; Kohlenstoffplatin s. **Kohlenmetalle**, Bd. IV, S. 452.

Platinchloride. Man kennt zwei den Oxyden entsprechende Verbindungen des Platins mit Chlor, ein Platinchlorür und Platinchlorid.

Platinchlorür.

Formel: $PtCl$. — Es entsteht, wenn getrocknetes Platinchlorid in einer Porcellanschale, im Sandbade, bis zum Schmelzpunkte des Zinns erhitzt, und, unter fortwährendem Umrühren, so lange bei dieser Temperatur erhalten wird, als noch Chlor entweicht; das Platinchlorür bleibt dann

[1]) Balard, Annal. der Physik, Bd. 8, S. 333. Bonsdorff, ebend, Bd. 19, S. 343.

als ein grünlichgraues Pulver zurück. Auch wenn man einen Strom von schwefliger Säure durch Platinchlorid leitet, wird grünlichgraues Platinchlorür gefällt; hierbei darf aber keine überschüssige Säure zugegen seyn, da sich schon durch die Zersetzung freie Schwefelsäure und Chlowasserstoffsäure bilden. Das Chlorür ist ganz unlöslich in Wasser, und wird, gleich einem fettartigen Körper, nicht davon benetzt. Weder Schwefelsäure, noch Salpetersäure wirken zersetzend darauf ein, aber von heisser Chlorwasserstoffsäure wird es gelöst. Aus dieser Lösung schlagen Alkalien schwarzes Oxydul nieder. In der Glühhitze zerfällt es in Platin und Chlor.

Wird das Erhitzen des Platinchlorids unterbrochen, ehe die Hälfte des Chlors weggegangen ist, so löst sich der Rückstand mit dunkelbrauner Farbe in Wasser auf. Magnus hält diese Auflösung für eine Verbindung von Platinchlorid mit Platinchlorür. Beim Verdampfen der Lösung scheidet sich Platinchlorür mit brauner Farbe aus, welches ebenfalls nicht von Wasser, aber von Chlorwasserstoffsäure, und zwar leichter als das grüne, gelöst wird. Verdampft man fast bis zur Trockne, und behandelt den Rückstand mit kaltem Wasser, so lässt dies den grössten Theil des Chlorürs ungelöst. Berzelius betrachtet das braune Chlorür als eine besondere Modification.

Ein basisches Platinchlorür, $PtCl + PtO$, bleibt, nach Kane, als schwarzes Pulver zurück, wenn man Platinchlorid mit Schwefelsäure in einer Retorte fast bis zur Trockne einkocht und die rückständige Masse mit Wasser auszieht, welches freie Schwefelsäure und schwefelsaures Platinoxyd aufnimmt. Es giebt beim Erhitzen Sauerstoffgas und Chlor, und löst sich mit brauner Farbe in Chlorwasserstoffsäure zu Chlorür. Mit flüssigem Ammoniak übergossen, ändert es sich in einen explosiven Körper um.

Platinchlorür-Ammoniak, s. Platammoniumchlorür und Ammon-Platammoniumchlorür unter Platinbasen, S. 552 u. 559.

Platinchlorür-Doppelsalze. Mit den Chlorüren anderer Metalle bildet das Platinchlorür die folgenden Doppelsalze. Ammonium-Platinchlorür, $NH_4Cl + PtCl$; von Vauquelin dargestellt; es wird durch Auflösen von Chlorammonium in einer chlorwasserstoffsauren Auflösung des Platinchlorürs gewonnen, und krystallisirt nach dem Abdampfen in rothen vierseitigen Prismen. — Kalium-Platinchlorür, $KCl + PtCl$, wie das Ammoniumsalz dargestellt, bildet ebenfalls rothe vierseitige Prismen, die sich ziemlich in Wasser lösen, nicht aber in Alkohol (Magnus). — Natrium-Platinchlorür, $NaCl + PtCl$, wie das Vorige erhalten; es löst sich in Wasser und Alkohol und ist schwierig krystallisirbar. — Zink-Platinchlorür, $ZnCl + PtCl$, wird, nach Hünefeld, erhalten, wenn man Zink in einer Lösung von Platinchlorid in Wasser liegen lässt. Es bildet kleine, harte, gelbe und glänzende Krystalle, ist wenig löslich in kaltem, mehr in kochendem Wasser. Von Alkohol wird es aus seiner Auflösung gefällt. — Zinn-Platinchlorür. Nach Kane vereinigt sich das Platinchlorür mit Zinnchlorür in zwei Verhältnissen, und zwar wenn man Zinnchlorür in einer Lösung von Platinchlorür in Chlorwasserstoffsäure auflöst und dann verdunstet. Je nach der Menge des zugesetzten Zinnchlorürs erhält man das eine oder andere von diesen Salzen. Das, welches am wenigsten Zinnchlorür enthält, ist eine krystallinische, olivengrüne, zerfliessliche Salzmasse; das mit dem höchsten Gehalt an Zinn-

chlorür ist roth und, wie das vorige, in wenig Wasser löslich; beide werden durch Verdünnung mit Wasser zersetzt.

Platinchlorid.

Formel: $PtCl_2$. Man erhält es durch Auflösen von Platin in Königswasser und Verdampfen der freien Säure bei mässiger Wärme. Es bleibt dann als braunrothe Masse zurück, die sich mit rothgelber Farbe in Wasser und Alkohol auflöst; ist die Farbe der Auflösung dunkelbraun, so ist gewöhnlich beim Abdampfen eine zu grosse Hitze angewendet worden, und sie enthält etwas Chlorür. Die rothe Farbe, welche die Platinchloridlösung in der Regel zeigt, rührt von Iridiumchlorid oder Platinchlorür her. Beim Erhitzen hinterlässt es zuerst Chlorür, dann metallisches Platin. — Da man es bei Analysen stets mit der Lösung des Chlorids zu thun hat, so mag das Verhalten derselben gegen Reagentien hier kurz erwähnt werden. Kali und Ammoniak, sowie deren Salze, bringen in den Lösungen einen gelben Niederschlag von resp. Kalium- oder Ammonium-Platinchlorid hervor; Natronlauge wirkt in der Kälte nicht, scheidet aber beim Erwärmen einen braungelben Niederschlag von Platinoxyd-Natron ab. Schwefelwasserstoff bewirkt anfangs nur Bräunung, allmälig entsteht aber ein brauner Niederschlag von Schwefelplatin. Schwefelammonium fällt braunes Schwefelplatin, löst dasselbe aber im Ueberschuss wieder auf. Jodkalium färbt die Lösung braunroth, und fällt braunes Jodplatin. Zinnchlorür färbt die Lösung braunroth. Salpetersaures Quecksilberoxyd bringt einen starken, röthlichgelben Niederschlag hervor. Cyanquecksilber fällt die Lösung nicht (Unterschied von Palladium. Metallisches Zink scheidet das Platin ab (H. Rose).

Platinchlorid-Ammoniak, $PtCl_2, NH_3$. Diese von Kane dargestellte Verbindung ist nicht leicht zu erhalten, weil bei der Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf Platinchlorid zu gleicher Zeit leicht Platinsalmiak entsteht. Um sie zu bereiten, muss die Chloridlösung so stark verdünnt seyn, dass das Doppelchlorid gelöst bleiben kann; man muss ferner verdünntes Ammoniak anwenden, und endlich einen Ueberschuss an Ammoniak vermeiden. Die so erhaltene Verbindung fällt als blassgelbes Pulver nieder. Setzt man zu einer siedenden Auflösung von Platinchlorid überschüssiges Ammoniak und fährt dann mit dem Sieden fort, so nimmt der entstandene Niederschlag eine eigenthümliche, blassrothe Farbe an, und ist eine Verbindung von Platinchlorid-Ammoniak mit Platinsalmiak: $NH_4Cl . PtCl_2 + PtCl_2, NH_3 + 4 HO$. Ueber die weitere Einwirkung des Ammoniaks auf die Verbindung siehe Art. Platinbasen.

Platinchlorid-Doppelsalze Mit anderen Metallchloriden bildet das Platinchlorid sehr ausgezeichnete Doppelsalze, von denen die mit Chlorammonium und Chlorkalium, wegen ihrer Schwerlöslichkeit in Wasser und ihrer Unlöslichkeit in Alkohol in der analytischen Chemie wichtig geworden sind.

Ammonium-Platinchlorid (Platinsalmiak), $NH_4Cl + PtCl_2$. Schlägt sich als ein citrongelbes, schweres Pulver nieder, wenn man Platinchlorid mit einer Salmiaklösung vermischt; es krystallisirt aus einer heissen wässerigen Lösung beim Erkalten in regulären Octaëdern,

und hinterlässt beim Glühen metallisches Platin, s. Art. „Platinschwamm." Heisses, salmiakhaltiges Wasser löst dasselbe reichlicher als reines Wasser; eine so bereitete Lösung verplatinirt, nach Böttger, Kupfer und Messing in wenigen Secunden, wenn man sie in derselben kocht. — Barium-Platinchlorid, $BaCl + PtCl_2 + 4HO$. Krystallisirt in orangegelben Prismen, ähnlich dem chromsauren Bleioxyd. — Calcium-Platinchlorid, $CaCl + PtCl_2 + 8HO$. Krystallisirt schwierig; auf Löschpapier zerfliesst das Chlorcalcium und wird vom Papier eingesogen, während das Platinchlorid zurückbleibt. — Kalium-Platinchlorid, $KCl + PtCl_2$. Es scheidet sich beim Vermischen der Auflösung des Platinchlorids mit einer Auflösung von Chlorkalium oder einem anderen Kalisalze in gelben, krystallinischen Körnern aus, welche reguläre Octaëder sind. In Wasser ist es etwas löslich, in Alkohol aber unlöslich; von Säuren wird es wenig, von Kalilauge aber mit gelber Farbe gelöst. Natrium-Platinchlorid, $NaCl + PtCl_2 + 6HO$. Krystallisirt in durchsichtigen, hellgelben Prismen. Sowohl Wasser als Weingeist lösen dieses Salz leicht auf. Bonsdorff hat noch eine grosse Reihe von Verbindungen des Platinchlorids mit anderen Chloriden dargestellt. Das Magnesium-, Eisen-, Mangan-, Zink-, Kobalt-, Cadmium-, Nickel- und Kupfer-Platinchlorid sind isomorph, und sämmtlich nach der Formel: $RCl + PtCl_2 + 6HO$ zusammengesetzt.

Platinchlorid mit Platinoxydkalk, $PtCl_2 + (2CaO . PtO_2)$. Wenn man, nach Doebereiner, Platinchlorid erst mit etwas Kalkmilch, dann mit viel Kalkwasser vermischt, so entsteht im Dunkeln kein Niederschlag; setzt man aber die klar filtrirte Lösung unmittelbar den Sonnenstrahlen aus, so bildet sich nach wenigen Stunden ein starker weisser Niederschlag, der nach dem Kochen gelblich weiss ist, und von Herschel für Platinoxydkalk gehalten wurde, aber, nach Doebereiner, diesen in Verbindung mit Platinchlorid enthält. Durch Glühen verliert die Verbindung gegen 25 Proc. an Gewicht (Wasser und Sauerstoff), und verwandelt sich in ein dunkelviolettes Pulver, bestehend aus einem Gemenge von Chlorcalcium und Platinoxydul.

Platinchlorid mit Stickstoffoxyd [1]), $5(PtCl_2 + HCl) + 2NO_2 + 10HO$. Nach Boye und Rogers wird eine solche Verbindung erhalten durch Abdampfen einer Auflösung von Platin in Königswasser bis zur Trockne, und allmäliges Zusetzen eines grossen Ueberschusses von Königswasser. Dampft man die Flüssigkeit bis zur Syrupsconsistenz ein, so setzt sich daraus diese Verbindung in Pulverform ab. Zwischen Fliesspapier getrocknet, bildet sie ein gelbes Pulver von zerfliesslichen, mikroskopischen Krystallen, die bei 100⁰ kein Wasser verlieren, aber sich schon bei Zusatz von Wasser, unter Brausen, in ihre Bestandtheile zerlegen. *Gr.*

Platincyanverbindungen [2]). Die Verbindungen des Cyans mit Platin sind von hohem Interesse besonders wegen der schönen Doppelverbindungen, welche sie liefern. Nur das dem Chlorür entspre-

---

[1]) Phil. Mag. 1840, Nov., S. 397. - [2]) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. XLIII, S. 111; Bd. LXIII, S. 164; Bd. LXIV, S. 300; Bd. LXV, S. 249; Bd. LXX, S. 300. Annal. de Chim. et Phys. [3] T. 11, p. 417.

chende Cyanür, $Pt\mathrm{Cy}$, ist im isolirten Zustande dargestellt; auf die Existenz eines Sesquicyanürs, $Pt_2\mathrm{Cy}_3$, und des Cyanids, $Pt\mathrm{Cy}_2$, wird aus Verbindungen geschlossen. Die Kenntniss dieser Verbindungen haben wir vorzüglich Gmelin, Doebereiner, Knop, Schnedermann und Quadrat zu verdanken.

Platincyanür.

Formel: $Pt\mathrm{Cy}$. Es wurde zuerst von Doebereiner dargestellt durch Erhitzen von Platincyanür-Quecksilbercyanid bei Abschluss der Luft in einer Retorte. Knop und Schnedermann erhielten es durch Erhitzen von trockenem Kalium-Platincyanür und Quecksilberchlorid in einer Retorte, Ausziehen des Chlorkaliums mit Wasser aus dem Rückstande (einem Gemenge von Chlorkalium, Platincyanür und Quecksilberchlorür) und Entfernung des letzteren durch Sublimation.

Auf die eine oder andere Weise dargestellt, bildet das Platincyanür eine grünlich gelbe Masse, unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien. Knop und Schnedermann erhielten es ferner durch Zersetzung des Kalium-Platincyanürs (man kann die Mutterlauge von der Bereitung des Salzes nehmen) mittelst Schwefelsäure; man giesst zu der concentrirten wässerigen Lösung des Salzes concentrirte Schwefelsäure, so dass starke Erhitzung stattfindet, und kocht die Masse ein; oder man löst das Salz in concentrirter Schwefelsäure, und erhitzt die Lösung bis zum Sieden, verdünnt dann mit Wasser, und sammelt das ausgeschiedene Cyanür auf einem Filter. So dargestellt, ist es im feuchten Zustande schleimig, schwefelgelb, und bildet nach dem Trocknen eine dunkelbraunrothe Masse von glasigem Bruche, welche sich zu einem schwefelgelben Pulver zerreiben lässt. Vor dem Trocknen ist es, nach diesem Verfahren bereitet, löslich in Ammoniak, Cyanammonium und Cyankalium.

Platincyanür - Doppelsalze. Das Platincyanür geht mit anderen Cyanüren Verbindungen ein, von denen die mit den Cyanüren der Alkalimetalle und Erdalkalimetalle in Wasser löslich sind und in Krystallen anschiessen, welche prachtvollen Dichroismus zeigen. Diese Verbindungen reihen sich den Verbindungen des Eisencyanürs mit anderen Cyanüren an, insofern Säuren aus denselben nicht unmittelbar Cyanwasserstoffsäure entwickeln und das Platin darin durch die gewöhnlichen Reagentien nicht nachgewiesen werden kann. Sowie daher die Ansichten darüber getheilt sind, ob man die Verbindungen des Eisencyanürs mit anderen Cyanüren als wirkliche Doppelcyanüre zu betrachten habe, oder ob man nicht vielmehr das Eisen in denselben mit dem Cyan, oder den Elementen desselben, zu einem neuen Radicale, dem Ferrocyan, verbunden denken müsse, so sind die Chemiker auch darüber verschiedener Meinung, ob man die Verbindungen des Platincyanürs mit anderen Cyanüren als Doppelcyanüre zu betrachten, oder ob man darin ein platinhaltiges Radical, das Platinocyan, anzunehmen habe. Die Verbindung des Platincyanürs mit Cyankalium ist hiernach entweder Kalium-Platincyanür: $K\mathrm{Cy} + Pt\mathrm{Cy}$, oder Platinocyankalium (Kaliumplatinocyanür): $KCpty$, in welcher Formel $Cpty = \mathrm{Cy}_2 Pt = C_4 N_2 Pt$. So bei allen ähnlichen Verbindungen, sowie auch

bei den Verbindungen des Platinsesquicyanürs und des Platincyanids, in denen dann natürlich andere Radicale zu denken sind.

Ammonium-Platincyanür, $NH_4 Cy + Pt Cy$? Wird durch Auflösen von hydratischem Platincyanür in Cyanammonium (mit Blausäure gesättigter Ammoniakflüssigkeit) erhalten. Es krystallisirt in langen, nadelförmigen, farblosen Prismen mit ausgezeichnetem blauen Schiller. Eine geringe Menge Kaliumsalz, welche etwa durch das Platincyanür hineinkommt, ist schwierig davon zu trennen. Die Krystalle verlieren, nach Knop und Schnedermann, an der Luft sogleich Wasser, unter pomeranzengelber Färbung; über Schwefelsäure verlieren sie alles Wasser, bis auf 1 Proc., welches bei 100^0 bis 120^0 entweicht. — Barium-Platincyanür, $Ba Cy + Pt Cy$ (Ba. Cpty). Quadrat erhielt dasselbe durch Kochen der entsprechenden Kupfercyanürverbindung mit Aetzbaryt, wobei sich wasserfreies Kupferoxyd abscheidet, und Barium an die Stelle des Kupfers in die Verbindung eintritt. Das Kupferoxyd sowie der überschüssige Baryt werden durch Filtriren und Einleiten von Kohlensäure entfernt. Beim Abdampfen der Flüssigkeit krystallisirt das Salz in tief citrongelben, durchsichtigen, sechsseitigen Prismen, welche auf den Säulenflächen violettblau schillern, und in der Axenrichtung eine lichte gelbgrüne Farbe zeigen. — Calcium-Platincyanür, $Ca Cy + Pt Cy$ (Ca . Cpty). Wie das vorige Salz dargestellt, krystallisirt beim Verdampfen und nachherigem Erkalten der Lösung in dünnen, hemiprismatischen Nadeln, welche denselben Dichroismus wie das Barytsalz zeigen, citrongelb und zeisiggrün im durchfallenden, und bläulich diamantglänzend im auffallenden Lichte erscheinen. Die Krystalle lösen sich in Wasser; bei 100^0 werden sie zuerst rothbraun, dann blau, bei 180^0 gelb. — Versetzt man die Auflösung des Calcium-Platincyanürs mit einer Lösung von Chlorcalcium im Ueberschusse, so erhält man beim Abdampfen klare, glänzende, sechsseitige Prismen von blass grünlichgelber, längs der Axe intensiv zeisiggrüner Farbe und auf den Säulenflächen mit lichtblauem Diamantglanz. Diese Krystalle sind eine Verbindung von Calcium-Platincyanür mit Chlorcalcium. — Kalium-Platincyanür, $K Cy + Pt Cy + 3 HO$ (K. Cpty + 3 HO). Dieses interessante Salz ist zuerst von Gmelin dargestellt worden und führt deshalb auch wohl den Namen Gmelin'sches Kaliumsalz. Es bildet sich beim Schmelzen von Cyankalium oder Cyaneisenkalium mit Platin, daher die Platintiegel durch schmelzende Cyanalkalimetalle bedeutend angegriffen werden. Zur Bereitung desselben erhitzt man gleiche Theile Blutlaugensalz und Platinschwamm in einem Porcellantiegel bis zum schwachen Glühen, zieht die schwarze, halbgeflossene Masse mit Wasser aus, dampft das Filtrat in gelinder Wärme ein, giesst die warme Flüssigkeit von den etwa gebildeten Krystallen des unzersetzt gebliebenen Blutlaugensalzes ab, lässt sie dann zum Krystallisiren des Salzes erkalten und reinigt dieses durch Auspressen und Umkrystallisiren. Quadrat schlägt vor, den Wasserauszug der geschmolzenen Masse mit Alkohol zu versetzen, und das Filtrat dann zur Krystallisation zu verdampfen. Er erhielt dieses Salz ferner, als er das Kaliumsalz der Reihe: $K Pt_5 Cy_{11}$ (s. d. unten) längere Zeit mit Wasser kochte. — Nach Knop bereitet man dasselbe sicherer mit Hülfe von Platinchlorür. Man übergiesst dieses in einer Schale mit heissem Wasser und fügt so lange Cyankalium hinzu, bis Alles zu einer gelblichen Flüssigkeit gelöst ist, welche man dann zur Krystallisation

abdampft. Aus der Mutterlauge scheidet man das Platincyanür durch Schwefelsäure, auf die weiter oben angegebene Art, löst dies in Cyankalium und erhält so eine neue Menge Salz. Durch Umkrystallisiren lassen sich leicht grosse und schöne Krystalle gewinnen. — Nach Meillet tropft man eine concentrirte Auflösung von Platinchlorid in eine ebenfalls concentrirte Lösung von Cyankalium und erhitzt, bis sich der entstandene Niederschlag wieder löst. Das Platinchlorid wird durch das Cyan zu Chlorür reducirt, weshalb kohlensaures Ammoniak und Stickgas unter Aufbrausen weggehen. Beim Erkalten schiesst das Salz an. — Das Kalium-Platincyanür bildet lange Nadeln, oder stärkere rhombische Säulen. Bei durchfallendem und quer auf die Säulenaxe fallendem Lichte erscheint es gelb, bei mehr nach der Richtung der Axe fallendem Lichte lebhaft blau (Gmelin). An der Luft verwittern die Krystalle schnell, werden undurchsichtig und rosenroth, verlieren bei 100° C. alles Wasser, und zersetzen sich bei Glühhitze. In heissem Wasser löst sich das Salz sehr leicht; kalte Schwefelsäure löst es ohne Entwickelung von Blausäure; beim Erhitzen scheidet sich dann Platincyanür ab. Die Lösung des Salzes fällt Kupferoxydsalze grünblau, salpetersaures Quecksilberoxydul smalteblau, Eisenoxydulsalze weissblau, Wismuth-, Zinkoxyd- und Zinnsalze weiss. — Kobaltcyanür-Platincyanür-Ammoniak, wird nach Knop und Schnedermann als fleischfarbiges Pulver erhalten durch Fällen von Kaliumplatincyanür mit einer Lösung von Chlorkobalt in einem Gemenge von Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak. Beim Erhitzen färbt sich dasselbe blau, und verliert schon bei 120° wenig Ammoniak. — Kupfer-Platincyanür, $CuCy + PtCy$ (Cu.Cpty). Wird, nach Quadrat, durch Fällen einer Kupfervitriollösung mit Kaliumplatincyanür, als ein hellgrünes, in Ammoniak lösliches Pulver erhalten. Kupfercyanür-Platincyanür-Ammoniak, $CuCy + PtCy + NH_3 + HO$ entsteht, wenn man eine Lösung von salpetersaurem Kupferoxyd in Ammoniak mit Kalium-Platinsesquicyanür versetzt; nach Verlauf einiger Stunden setzt sich das Salz in dunkelblauen Krystallen ab, die beim Trocknen über Schwefelsäure hellblau werden. Nach Quadrat existiren zwei Verbindungen des Platincyankupfers mit Ammoniak; die ammoniakreichere liefert grosse, dicke, lasurblaue, die ammoniakärmere feine, nadelförmige, kornblumenblaue Krystalle. — Magnesium-Platincyanür, $MgCy + PtCy$ (Mg.Cpty). Von Quadrat dargestellt durch Versetzen einer Lösung von Platincyanbarium mit schwefelsaurer Magnesia im Ueberschuss. Es scheidet sich schwefelsaurer Baryt ab, und die Lösung enthält neben der überschüssigen schwefelsauren Magnesia, das dem Bariumsalz entsprechende Magnesiumsalz. Verdampft man die Lösung zur Trockne und zieht den Rückstand mit Alkohol aus, so bleibt die schwefelsaure Magnesia ungelöst zurück. Die alkoholische Lösung liefert beim langsamen Verdunsten schöne Krystalle. Einfacher ist die Darstellung, wenn man die Lösung des Kaliumsalzes mit schwefelsaurer Magnesialösung bis zur Trockne verdampft und mit Alkohol digerirt. Aus einer concentrirten alkoholischen Lösung erscheinen anfangs ungefärbte, durchsichtige Nadeln, welche in dem Maasse, als der Alkohol verdunstet, schwefelgelb werden und sich endlich in fleischrothe Krystalle verwandeln. Aus einer heiss gesättigten wässerigen Lösung des Salzes scheiden sich beim Erkalten blutrothe Krystalle ab. Beim Erhitzen färbt sich das Salz schwefelgelb, später

braun. — Natrium-Platincyanür, $NaCy + PtCy$ (Na . Cpty). Von Quadrat dargestellt durch Kochen des Kupfersalzes mit kohlensaurem Natron; beim Erkalten erhält man grosse, farblose, durchsichtige Krystalle, die an die Augitform erinnern; die Säulen werden mitunter tafelartig; sie sind ausgezeichnet spaltbar, parallel zur Grundfläche; die Spaltungsflächen zeigen starken Glasglanz. Die Krystalle sind in Wasser wie in Alkohol löslich. Mit einer Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul giebt das Cyanplatinnatrium sehr oft einen hochrothen Niederschlag. — Nickel-Platincyanür-Ammoniak, $NiCy + PtCy + NH_3 + HO$, erhält man, nach Knop und Schnedermann, durch Fällen des Gmelin'schen Kaliumsalzes mit einer zur Ausfällung nicht hinreichenden Menge von in Ammoniak gelöstem Nickeloxydulhydrat. Violette, nadelförmige Krystalle. — Quecksilbercyanid-Platincyanür, $HgCy + PtCy$ (Hg.Cpty). Beim Versetzen von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit Kalium-Platincyanür erhält man einen smalteblauen Niederschlag, welcher durch anhaltende Behandlung mit kaltem Wasser unter Zusatz von etwas Salpetersäure farblos wird; dabei geht salpetersaures Quecksilberoxydul in Lösung. Die farblose Verbindung ist das oben genannte Doppelsalz, die blaue aber eine Verbindung desselben mit salpetersaurem Quecksilberoxydul. — Silber-Platincyanür-Ammoniak, $AgCy + PtCy + NH_3$. Von Knop und Schnedermann dargestellt durch Vermischen einer ammoniakalischen Lösung von kohlensaurem Silberoxyd mit einer Lösung von Kalium-Platincyanür oder Sesquicyanür, worauf sogleich eine Abscheidung des Salzes in feinen, schimmernden Schuppen erfolgt, welche farblos oder schwach gelblich gefärbt sind. — Zink-Platincyanür-Ammoniak, $ZnCy + PtCy + NH_3 + HO$. Wird erhalten durch Versetzen des Gmelin'schen Kaliumsalzes mit einer ammoniakalischen Lösung von Chlorzink. Es bildet unter allen die grössten Krystalle, ist farblos und verwittert (Knop und Schnedermann).

Platinsesquicyanür.

Formel: $Pt_2 Cy_3$. Ist im isolirten Zustande noch nicht dargestellt, sondern bis jetzt vorzugsweise nur in Verbindung mit Cyankalium bekannt.

Kalium-Platinsesquicyanür, $2 (KCy) + Pt_2 Cy_3 + 5 HO$, ist von Knop entdeckt. Zur Darstellung desselben leitet man Chlorgas durch eine warm gesättigte Auflösung von Kalium-Platincyanür. Sehr bald bilden sich feine, kupferrothe Nadeln des Salzes, deren Menge so zunimmt, dass endlich die Flüssigkeit zu einem kupferrothen Magma erstarrt. Man unterbricht nun die Operation, da bei fortgesetzter Einwirkung des Chlors die gebildete Verbindung wieder zersetzt wird, bringt die Masse auf ein Filter, befördert das Abtropfen der Flüssigkeit durch Rütteln und Drücken, und presst zuletzt zwischen Fliesspapier aus. Um das Salz vollständig zu reinigen, muss man es wiederholt aus sehr kleinen Mengen von Wasser umkrystallisiren, dem etwas Chlorwasserstoffsäure zugesetzt ist, zur Sättigung von anhängendem cyansaurem und kohlensaurem Kali.

Das Kalium-Platinsesquicyanür gehört zu den schönsten Salzen, welche die Chemie aufzuweisen hat. Es bildet feine Prismen mit kupfer-

rothem Metallglanze, welche unter dem Mikroskope und im Sonnenlichte als blassgrüne, durchscheinende, vierseitige Prismen erscheinen. In Wasser ist das Salz sehr leicht und ohne Farbe löslich, und man hat daher beim Verdunsten desselben die ungewöhnliche Erscheinung, aus einer farblosen Flüssigkeit einen metallglänzenden, rothen Körper sich ausscheiden zu sehen. In Alkohol ist es unlöslich. Die wässerige Lösung fällt Kupferoxydsalze grünlich weiss, Silber- und Quecksilberoxyd-Salze weiss, salpetersaures Quecksilberoxydul dunkelblau. Beim Erwärmen wird das Salz sehr leicht zersetzt; schon bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum, über Schwefelsäure, wo es Krystallwasser verliert, beginnt die Zersetzung, so dass es dann in Wasser nicht mehr völlig löslich ist. Mit Salmiak erhitzt, bleibt ein Gemenge von Platin und Chlorkalium. Berzelius betrachtet das Salz als eine Verbindung von Kaliumplatincyanür mit Kaliumplatincyanid, und Gmelin hält es für wahrscheinlich, dass das Salz Kalium-Platincyanid sey, der Formel: $K\text{Cy} + Pt\text{Cy}_2 + 3\,HO$ entsprechend.

Platincyanid.

Formel: $Pt\text{Cy}_2$. Ist ebenfalls für sich noch nicht dargestellt, aber in Verbindung mit Chlorkalium erhalten.

Chlorkalium-Platincyanid, $K\text{Cl} + Pt\text{Cy}_2 + 2\,HO$. Löst man das Kalium-Platinsesquicyanür in verdünntem Königswasser, und erhitzt fast bis zum Sieden, so erhält man, nach Knop und Schnedermann, durch Abdampfen der Lösung im Wasserbade, grosse Krystalle der genannten Verbindung. Gleichzeitig schiessen Chlorkaliumkrystalle an, welche man durch Auslesen entfernt. Durch Umkrystallisiren erhält man die Krystalle farblos, und im Winter leicht von der Grösse eines Cubikzolls. Das Salz verwittert schnell, und löst sich leicht in Wasser und erwärmtem Weingeist. Durch Zink, oder noch besser durch schwefelige Säure, lässt sich das in diesem Salze enthaltene Cyanid wieder in Sesquicyanür und selbst in Cyanür verwandeln. Dasselbe findet auf Zusatz von Ammoniak statt.

Cyanplatinverbindungen von Quadrat

Bernard Quadrat beschreibt in der angeführten Abhandlung [1]) eine Reihe von Cyanplatinverbindungen, deren Zusammensetzung höchst auffallend erscheint, nämlich, abgesehen von dem Wassergehalte, durch die empirische Formel: $M_6\,Pt_5\,\text{Cy}_{11}$ ausgedrückt wird, worin M ein Metall bedeutet. Das lösliche Kaliumsalz z. B. ist: $K_6Pt_5\text{Cy}_{11}$, die Kupferverbindung: $Cu_6\,Pt_5\,\text{Cy}_{11}$. Schreibt man diese Formel: $6\,M\text{Cy} + 5\,Pt\text{Cy}$, so erscheinen die Salze als Verbindungen von 6 Aeq. eines positiven Metallcyanürs mit 5 Aeq. Platincyanür. In diesen Verbindungen wird aber eben so wenig, wie in dem Gmelin'schen Kaliumsalze und den entsprechenden Verbindungen, das Platin durch die gewöhnlichen Reagentien angezeigt. Behandelt man z. B. die in Wasser suspendirte Kupferverbindung: $Cu_6\,Pt_5\,\text{Cy}_{11}$ mit Schwefelwasserstoffgas, so wird nur das Kupfer als Schwefelkupfer abgeschieden, es entwickelt sich Blausäure, und die Lösung giebt beim Verdampfen Platincyanwas-

[1]) Annal. der Chem. und Pharm. Bd. LXIII, S. 164.

serstoffsäure. Die Zersetzung erfolgt nach folgender Gleichung: $Cu_6 Pt_5 Cy_{11} + 6 HS = 6 CuS + 5 (H Cy, Pt Cy) + H Cy$.

Quadrat betrachtet deshalb diese Verbindungen als solche von 5 Aeq. Platincyanmetall mit 1 Aeq. Cyanmetall, die Kalium-Verbindung z. B. als $K Cy + 5 (K . Cpty)$ u. s. w.

Ammoniumsalz, $(NH_4)_6 Pt_5 Cy_{11} = NH_4 Cy + 5 (NH_4 . Cpty)$. Durch wechselseitige Zersetzung aus dem Kaliumsalz und schwefelsauren Ammoniak erhalten. Durch Eindampfen zur Trockne und Digeriren mit Alkohol bewirkt man die Abscheidung des schwefelsauren Kalis und überschüssigen Ammoniaksalzes; beim Eindampfen der alkoholischen Lösung zur Krystallisation erhält man das Salz in feinen, nadelförmigen Krystallen, von citrongelber Farbe, welche einen starken, diamantähnlichen Glanz besitzen und ins Lavendelblaue, Violette und selbst Rosenrothe sich neigen. Es ist in Wasser ohne Farbe löslich; die Krystalle werden beim Trocknen braun, ohne sich jedoch zu zersetzen.

Bariumsalz, $Ba_6 Pt_5 Cy_{11} + 22 HO = Ba Cy + 5 (Ba . Cpty) + 22 HO$. Durch Kochen des Kupfersalzes mit Aetzbaryt erhalten; der überschüssige Baryt wird durch Kohlensäure entfernt und die Lösung zur Krystallisation verdampft. Die blassgelben Krystalle besitzen ein herrliches Farbenspiel; die Seitenflächen der Prismen zeigen ein schönes Blau, nach einer anderen Richtung ein reiches Zeisiggrün. Sie sind luftbeständig, oft zwei Linien lang und über $^1/_2$ Linie breit; schwer löslich in Wasser. Beim Erhitzen wird das Salz weiss, zuletzt bräunlich. Bei 100^0 entweichen 12 Aeq. und bei 140^0 nochmals 10 Aeq. Wasser.

Calciumsalz, $Ca_6 Pt_5 Cy_{11} + 27 HO = Ca Cy + 5 (Ca . Cpty) + 27 HO$. Wird wie das Bariumsalz erhalten; es krystallisirt in gelbgrünen Schuppen, ist leicht löslich in Wasser; beim Erwärmen bis 100^0 verliert es sein Krystallwasser, wird anfangs rosenroth, dann röthlichweiss und zuletzt ganz weiss. — Dampft man die Lösung dieses Salzes mit einem Ueberschusse von Chlorcalcium ein, so schiessen beim Erkalten grüne Krystalle an, die in Wasser sehr leicht löslich sind und an der Luft zerfliessen; bei 100^0 getrocknet, werden sie hochroth, mit einem Stich ins Blaue. Sie sind wahrscheinlich eine Verbindung von Platincyancalcium mit Chlorcalcium.

Kaliumsalz, $K_6 Pt_5 Cy + 21 HO = K Cy + 5 (K . Cpty) + 21 HO$. Quadrat stellte dieses Salz genau nach derselben Methode dar, welche Knop für die Darstellung des Gmelin'schen Salzes gegeben hat. Man löst nämlich Platinchlorür oder Platincyanür in Cyankaliumlösung, und bringt die Flüssigkeit durch Abdampfen, wobei sich Blausäure entwickelt, zur Krystallisation. Nach Quadrat's Beobachtung soll das Salz besonders schön krystallisiren, wenn ein Ueberschuss von Cyankalium vorhanden ist. Löst man die erhaltenen Krystalle in Wasser, so erhält man beim langsamen Verdunsten dünne, 2 bis 3 Zoll lange Prismen, bei durchfallendem Lichte von gelber, bei auffallendem von lebhaft blauer Farbe; sie zeigen nicht den Stich ins Grüne, welchen das Gmelin'sche Salz hat, wodurch sie sich, nach Quadrat, von diesem unterscheiden. Das Salz verwittert an der Luft sehr leicht; löst sich in Wasser, Alkohol und Aether. Durch siedende concentrirte Schwefelsäure wird gelbes Platincyanür abgeschieden.

Mit Bleisalzen giebt die Lösung des Kaliumsalzes einen gelblich weissen, mit Silbersalzen einen weissen, mit Quecksilber-

chlorid einen weissen, mit salpetersaurem Quecksilberoxydul einen blauen, mit Eisenchlorid einen fleischfarbigen Niederschlag.

Kupfersalz, $Cu_6 Pt_5 Cy_{11} = Cu Cy + 5(Cu.Cpty)$. Versetzt man eine Auflösung des Kalisalzes mit einer Lösung von Kupfervitriol im Ueberschusse, so erhält man das entsprechende Kupfersalz als lichtgrünen Niederschlag, der sich sehr gut auswaschen lässt. Weder Wasser, noch Chlorwasserstoffsäure, noch verdünnte Salpetersäure wirken darauf ein. Starke Basen scheiden Kupferoxyd ab und treten an seine Stelle. Ammoniak löst das Kupfersalz mit lasurblauer Farbe; aus der Flüssigkeit schiessen beim langsamen Verdunsten, unter Luftabschluss, lasurblaue Krystalle an, welche in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich sind, an der Luft Krystallwasser und Ammoniak verlieren und grün werden, bis sie sich endlich wieder in Platincyankupfer umgewandelt haben; ebenso wirken Säuren darauf ein. Dieses Salz ist sehr wahrscheinlich nach folgender Formel zusammengesetzt: $(Pt Cu Cy_2) + 2 NH_3$.

Magnesiumsalz, $Mg_6 Pt_5 Cy_{11} + 19 HO = Mg Cy + 5(Mg.Cpty) + 19 HO$. Wird durch wechselseitige Zersetzung des Barium- oder Calciumsalzes mit schwefelsaurer Magnesia erhalten. Durch Ausziehen mit einem Gemische von Alkohol und Aether gelingt die Abscheidung der überschüssigen schwefelsauren Magnesia. Das Salz krystallisirt in quadratischen Prismen; dünne Krystalle sind häufig rosettenartig gruppirt und zeigen, in allen Richtungen zugleich der Betrachtung dargeboten, die mannigfachsten carminrothen Schattirungen im durchfallenden, und grüne und blaue metallische Farben im zurückgeworfenen Lichte. Es ist sehr löslich in Wasser; die Lösung ist farblos; beim Verdampfen sieht man die, das prächtige Farbenspiel zeigenden Krystalle sich bilden.

☞ Als vortheilhafter empfiehlt Quadrat die Darstellung des Magnesiumsalzes aus dem Kaliumsalze. Letzteres wird in Wasser gelöst, mit der Lösung der schwefelsauren Magnesia zur staubigen Trockne verdampft und mit Aether-Alkohol digerirt, woraus das Salz auskrystallisirt.

Natriumsalz, $Na_6 Pt_5 Cy_{11} + 28 HO = Na Cy + 5(Na.Cpty) + 28 HO$. Man bereitet dieses Salz durch Kochen des in Wasser vertheilten Kupfersalzes mit kohlensaurem Natron. Es krystallisirt in grossen, farblosen Prismen, denen des kohlensauren Natrons isomorph. Löslich in Wasser; bei 100° verliert es 21 Aeq. Wasser und bei 120° nochmals 7 Aeq. Wasser.

Strontiumsalz. Beim Kochen des Kupfersalzes mit Strontianwasser erhält man dasselbe, nachdem man vom abgeschiedenen Kupferoxyd abfiltrirt, und überschüssigen Strontian durch Kohlensäure entfernt hat, beim Verdampfen in gelben Krystallblättern, die beim Erhitzen blaugrün und zuletzt roth werden. Zerrieben geben sie ein braunrothes Pulver.

Thonerdesalz. Die entsprechende Aluminiumverbindung wird erhalten, wenn man die wässerigen Lösungen von Platincyankalium und neutraler schwefelsaurer Thonerde zur Trockne verdampft. Aus dem Auszuge mit starkem Alkohol krystallisirt die Verbindung in gelben, sternförmig gruppirten Krystallen, welche sehr rasch zerfliessen und

dabei eine grüne Farbe annehmen. Bei 100° werden sie rothbraun; höher erhitzt, verbrennen sie wie Zunder.

Eine ähnliche Verbindung mit Ammoniak, wie das Kupfersalz, geht auch das Silbersalz ein, und wird in wohl ausgebildeten Krystallen erhalten.
Gr.

Platincyanwasserstoffsäure[1]; Platinblausäure, H€y, Pt€y = H . Cpty. Diese von Doebereiner entdeckte Verbindung bildet sich, wenn man Platincyanür-Quecksilbercyanid in Wasser suspendirt und Schwefelwasserstoffgas durchleitet, nach folgendem Schema: Hg€y + Pt€y + HS = (H€y, Pt€y) + HgS. Sie krystallisirt aus der Lösung beim Verdunsten in sternförmig gruppirten Nadeln, welche bald Goldglanz, bald Kupferglanz zeigen, an feuchter Luft zerfliessen, in Alkohol und Aether leicht löslich sind und stark sauer reagiren. Bei 100° erleidet die Verbindung noch keine Zersetzung, in höherer Temperatur entweicht Cyanwasserstoffsäure, und Platincyanür bleibt zurück. Mit Basen vereinigt sich die Säure zu Platincyanürmetallen. — Quadrat erhielt dieselbe Verbindung durch Zersetzung des Kupfersalzes: $Cu_6 Pt_5 €y_{11}$ mit Schwefelwasserstoff.
Gr.

Platinerz. Syn. Gediegen Platin; rohes Platin. Das Platinerz besteht aus unregelmässigen, rundlichen, zuweilen abgeplatteten Körnern von verschiedener Grösse, meistens sehr klein und zuweilen mit Spuren von Krystallisation. Eins der grössten, früherhin bekannten Platinstücke brachte A. v. Humboldt aus Amerika mit; dasselbe hatte die Grösse eines Taubeneies und wog 1080,6 Gramm. In neuerer Zeit hat man bei Nischne-Tagilsk ein Stück gediegen Platin von 10 Pfund und ein anderes von 20 Pfund gefunden. Die Platinkörner bestehen hauptsächlich aus Platin und Eisen und enthalten ausserdem Iridium, Kupfer, Rhodium, Palladium, Osmium und Ruthenium. Iridium und Osmium finden sich in den Platinerzen in zwei verschiedenen Zuständen, entweder wirklich legirt mit den übrigen Metallen, oder nur eingeschmolzen in deren Masse als kleine Partikeln von Osmium-Iridium; Ruthenium scheint nur einen Bestandtheil dieses letzteren auszumachen. Bruch: hackig. Härte = 4,0 — 4,5. Geschmeidig und dehnbar. Specif. Gew. = 17 — 18. Farbe: stahlgrau, platingrau, zuweilen schwarz angelaufen. Viele der gewöhnlichen Platinkörner sind so eisenhaltig, dass sie vom Magneten angezogen werden, und manche sind dabei stark polarisch. Das eisenreichste Platinerz kommt bei Nischne-Tagilsk am Ural vor. Es ist dunkelgrau und enthält 11 bis 13 Proc. Eisen. Ein Theil desselben wird nicht vom Magneten angezogen, was weniger in einem geringeren Eisengehalte, als vielmehr in einem grösseren Iridiumgehalte seinen Grund hat. Zwischen der Zusammensetzung der amerikanischen und uralschen Platinerze herrscht keine bedeutende Verschiedenheit. Um sich eine Ansicht von der Zusammensetzung des gediegenen Platins zu verschaffen, mögen folgende Analysen hier eine Stelle finden:

---

[1] Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. LXIII, S. 187.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Platin	78,94	73,58	86,50	84,30	86,16	84,34
Iridium	4,97	2,35	—	1,46	1,09	2,58
Rhodium	0,86	1,15	1,15	3,46	2,16	3,13
Osmium	—	—	—	1,03	0,97	0,19
Palladium	0,28	0,30	1,10	1,06	0,35	1,66
Eisen	11,04	12,98	8,32	5,31	8,03	7,52
Kupfer	0,70	5,20	—	0,74	0,40	—
Osmium - Iridium u. fremde Stoffe	1,96	2,30	1,40	0,72	2,01	1,87
	98,75	97,86	98,92	98,08	101,17	101,29.

Nro. I. Nichtmagnetische Körner von Nischne-Tagilsk; Nro. II. magnetische von demselben Fundorte; beide nach Analysen von Berzelius; Nro. III. von Goroblagodat in Sibirien, nach Berzelius; Vro. IV. von Barbacoas in Südamerika, nach Berzelius; Nro. V. von Choco in Südamerika, nach Svanberg; Nro. VI. von Pinto in Südamerika, nach Svanberg.

Die Trennung des Platins von den in dem Platinerze enthaltenen Metallen war früher mit sehr grossen Schwierigkeiten verbunden, welche erst durch Berzelius gehoben worden sind. Er giebt hierzu folgendes Verfahren an: zuerst befreit man das Erz auf mechanischem Wege von fremdartigen Körnern, durch Auslesen derselben, sowie auch mit Hülfe des Magneten; behandelt dasselbe darauf mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, um es von dem Ueberzuge von Eisenoxyd, mit dem die Körner oft bekleidet sind, zu befreien, und das metallische Eisen aufzulösen. Hierauf erhitzt man das ungelöst gebliebene Erz in einer tubulirten Retorte, die mit einer abgekühlten Vorlage versehen ist, mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure, welcher man von Zeit zu Zeit concentrirte Salpetersäure zufügt, so oft die Einwirkung nachlässt. Ein Ueberschuss der Salpetersäure ist hierbei zu vermeiden, weil diese das Chloriridium zersetzen und beim Abdampfen die Abscheidung von Iridiumoxyd bewirken würde. Die Säure wird abdestillirt, bis die Flüssigkeit Syrupsconsistenz erlangt hat und beim Erkalten gesteht; darauf löst man die Salzmasse in möglichst wenig heissem Wasser, und giesst die Lösung vorsichtig vom Ungelösten ab.

Der ungelöste Rückstand wird mit der übergegangenen Säure übergossen und abermals damit destillirt; dies wird so oft wiederholt, bis man ein farbloses Destillat von Osmiumsäure erhält. Dieses Destillat wird mit Ammoniak oder Kalk neutralisirt, in einer fast ganz damit gefüllten Flasche mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt und verschlossen einige Tage zum Klären hingestellt, worauf man durch Decantiren und Filtriren die wässerige Flüssigkeit vom Schwefelosmium trennt, welches man entweder geradezu als solches bestimmt, wenn es auf einen geringen Verlust nicht ankommt, oder nach der im Art. Osmium, Bestimmung desselben angegebenen Methode.

Was nun obige Metalllösung betrifft, so geschieht es bisweilen, dass nach der Auflösung der Salzmasse die Flüssigkeit nach Chlor riecht, von der Zersetzung des Palladiumchlorids herrührend; in diesem Falle muss sie so lange gekocht werden, bis, unter Bildung von Palladiumchlorür, aller Chlorgeruch verschwunden ist; sollte dabei, durch Abscheidung von Palladiumoxyd, eine Trübung entstehen, so muss dieses

aufgelöst werden. Die Lösung wird durch ein gewogenes Filter filtrirt, worauf die ungelösten Theile, bestehend aus Körnern und Flitterchen von Osmium-Iridium, aus Sandkörnern und dergl., zurückbleiben, welche nun nach der im Art. Osmium beschriebenen Methode weiter behandelt und bestimmt werden.

Das Filtrat wird mit seinem doppelten Volumen Alkohol von 0,833 specif. Gewicht vermischt, und dann so lange mit einer gesättigten wässerigen Lösung von Chlorkalium versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht. Der auf dem Filter gesammelte Niederschlag, bestehend aus Kalium-Platinchlorid und Kalium-Iridiumchlorid mit sehr geringen Mengen der entsprechenden Doppelsalze von Rhodium- und Palladiumchlorid, wird mit 60procentigem Weingeist gewaschen, welcher etwas gesättigte Chlorkaliumlösung enthält, bis das Filtrat nicht mehr durch Schwefelwasserstoffgas gefällt wird.

A. Behandlung des gewaschenen Niederschlages. Derselbe wird nach dem Trocknen genau mit dem gleichen Gewichte trockenen kohlensauren Natrons gemengt, und nebst dem eingeäscherten und mit kohlensaurem Natron gemengten Filter in einem Porcellantiegel sehr gelinde erhitzt, bis die Masse durch und durch schwarz ist und zu schmelzen beginnt. Bei dieser Behandlung werden die Doppelsalze des Alkalis zerlegt, das Platin, dessen Sauerstoff mit der Kohlensäure fortgeht, bleibt metallisch, das Rhodium und Iridium aber als Oxyde zurück, von denen nun das Platin, da dieselben in Säuren ganz unlöslich sind, durch Auflösen abgesondert und auf die gewöhnliche Weise bestimmt werden kann. Hätte man aber, statt mit Chlorkalium, die Fällung mit Salmiak vorgenommen, so würden beim Erhitzen des Niederschlages im Tiegel auch das Rhodium und Iridium neben dem Platin reducirt und bei nachheriger Behandlung mit Königswasser wieder gelöst werden.

Durch Auslaugen der schwarzen Salzmasse mit Wasser befreit man dieselbe von dem grössten Theile der Kali- und Natronsalze und zieht darauf mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure das dem Iridium- und Rhodiumoxyde anhängende Alkali aus, worauf diese ausgewaschen, getrocknet und geglüht werden, wobei jedoch das Filter für sich verbrannt werden muss, damit keine Reduction der Oxyde stattfindet; darauf wägt man die Masse. Nachdem dies geschehen ist, schmilzt man dieselbe in einem Platintiegel mit dem Fünf- bis Sechsfachen ihres Gewichts an zweifach-schwefelsaurem Kali zusammen, löst die Masse in Wasser und behandelt das ungelöst Gebliebene wiederholt so lange auf dieselbe Weise mit doppelt-schwefelsaurem Kali und Wasser, als sich der Fluss noch färbt.

Die Menge des Rhodiums lässt sich nun auf zweierlei Weise bestimmen. Entweder kann man das ungelöste Iridium waschen, glühen und wägen, wo sich dann das aufgelöste Rhodiumoxyd, welches 71 Proc. Metall enthält, aus dem Verlust ergiebt; oder man versetzt die Auflösung des sauren rhodiumhaltigen Salzes mit kohlensaurem Natron im Ueberschuss, dampft die Flüssigkeit zur Trockne ein und glüht das Salz in einem Platintiegel. Nach dem Auflösen desselben in Wasser bleibt das Rhodiumoxyd zurück, welches man auf dem Filter auswäscht, mit demselben glüht und in einem Strome von Wasserstoffgas reducirt. Das so erhaltene Rhodium enthält zuweilen etwas Palladium, welches durch Königswasser ausgezogen, und aus dieser Lösung, nachdem die-

selbe neutralisirt worden ist, durch Quecksilbercyanid gefällt werden kann. Das Gewicht des erhaltenen Palladiums wird von dem des Rhodiums abgezogen.

Die rückständige Metallmasse, bestehend aus Platin und Iridiumoxyd, wird nun mit sehr verdünntem Königswasser digerirt, welches das meiste Platin auszieht, worauf man die Lösung decantirt. Um dem niedergefallenen Iridiumoxyd den Rest des Platins zu entziehen, dampft man es mit concentrirtem Königswasser ab, welches etwas Chlornatrium enthält, um die Bildung von Platinchlorür zu verhindern, löst die Masse in Wasser auf und wäscht das Iridiumoxyd auf dem Filter zuerst mit schwacher Kochsalzlösung, zuletzt mit schwacher Salmiaklösung aus, weil es mit blossem Wasser durch das Filter gehen würde. Der gewaschene Rückstand wird mit dem Filter verbrannt, durch Wasserstoffgas reducirt und gewogen. Das Filtrat ist in der Regel auch noch etwas iridiumhaltig, daher man es mit kohlensaurem Natron zur Trockne abdampft und glüht, und hierauf aus dem Rückstande durch Wasser die Salze und durch Königswasser das Platin auszieht, wobei das meiste Iridiumoxyd zurückbleibt; das etwa neben dem Platin noch gelöste Iridiumoxyd fällt auf Zusatz von Ammoniak in braunen, sehr wenig Platin haltenden Flocken nieder, welche reducirt und zu dem oben erhaltenen addirt werden.

B. Behandlung des weingeistigen Filtrats. Das Filtrat, welches Palladium, Rhodium, Eisen und Kupfer mit wenig Platin, Iridium und Mangan enthält, wird in einer Flasche mit eingeriebenem Stöpsel mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt, wohl verschlossen 12 Stunden lang an einen warmen Ort gestellt, um die Fällung der Schwefelmetalle zu begünstigen, und dann filtrirt. Das Filtrat ist dann zuweilen roth, entweder von Rhodium oder von Iridium; dampft man den Alkohol ab, so setzt sich noch mehr Schwefelmetall ab, welches man mit dem vorher schon erhaltenen Schwefelwasserstoffniederschlage, bestehend aus Schwefeliridium, Schwefelrhodium, Schwefelpalladium und Schwefelkupfer, vereinigt, giesst aber die Flüssigkeit von demjenigen Schwefelmetalle ab, welches sich als eine fette, übelriechende Masse an das Gefäss gesetzt hat, wäscht diese mit Wasser ab, löst sie in wässerigem Ammoniak und dampft die Lösung im Platintiegel ab; dann legt man die feuchten Schwefelmetalle darauf und röstet sie im Tiegel so lange, als sich dabei noch schweflige Säure entwickelt und zieht endlich die Masse mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure aus, wobei basisch-schwefelsaures Kupferoxyd und basisch-schwefelsaures Palladiumoxyd aufgelöst werden, und Rhodium- und Iridiumoxyd nebst Platin ungelöst bleiben.

Die chlorwasserstoffsaure Lösung, welche das Kupfer und Palladium enthält, lässt, mit Chlorkalium und Salpetersäure abgedampft, eine dunkle Salzmasse zurück, aus welcher Weingeist von 0,833 specif. Gewicht das freie Chlorkalium und das Kaliumkupferchlorid nur mit einer Spur von Kaliumpalladiumchlorid löst, während der grösste Theil desselben ungelöst bleibt und durch Fällen mit Quecksilbercyanid und Glühen desselben zu metallischem Palladium reducirt wird. Das in Lösung enthaltene Kupfer wird auf die gewöhnliche Weise (s. d. Art. Kupfer) bestimmt.

Die gerösteten und mit Chlorwasserstoffsäure ausgezogenen Schwefelmetalle werden mit doppelt-schwefelsaurem Kali geschmolzen, mit

Wasser ausgezogen, abermals mit doppelt-schwefelsaurem Kali geschmolzen u. s. w., bis sich das Wasser nicht mehr durch Aufnahme von Rhodiumoxyd färbt. Mit dieser Lösung, welche das meiste Rhodiumoxyd oft neben etwas Palladiumoxydul enthält, wird, wie bereits oben angegeben, verfahren. Die mit zweifach schwefelsaurem Kali ausgezogene Masse zerfällt beim Behandeln mit Königswasser in wenig sich lösendes Platin und in zurückbleibendes Iridiumoxyd.

Die eingekochte Flüssigkeit, aus welcher die Schwefelmetalle niedergeschlagen waren, enthält nur Eisenchlorür, eine geringe Menge Iridium und Rhodium, nebst einer Spur von Mangan; sie wird zur vollständigen Oxydation des Eisens mit Salpetersäure gekocht und daraus das Eisenoxyd auf die gewöhnliche Art, mit Ammoniak, niedergeschlagen, geglüht und gewogen. Neben dem Eisenoxyd befindet sich aber im Niederschlage noch Iridium und Rhodium, nebst etwas Kieselerde, welche beim Auflösen dieser Oxyde in Chlorwasserstoffsäure zurückbleibt. Das Eisenoxyd wird durch Wasserstoffgas reducirt und das Metall in Chlorwasserstoffsäure, die man zuletzt etwas erwärmt, aufgelöst. Hierbei bleiben Iridium und Rhodium als ein eigenthümliches schwarzes Pulver zurück, welches an der Luft schon bei geringer Hitze, unter Feuererscheinung decrepitirt, und in verschlossenen Gefässen, ohne Feuerentwickelung, Wasser ausgiebt.

Die mit Ammoniak gefällte Flüssigkeit enthält nun noch Iridium und Rhodium; man dampft dieselbe mit so viel kohlensaurem Natron ab, als zur Zersetzung der Ammoniaksalze nöthig ist, glüht den Rückstand gelinde, zieht ihn mit Wasser aus — wobei sich, nach zu starkem Glühen, das Wasser durch aufgelöste Oxyde gelb färbt — dann mit Chlorwasserstoffsäure, welche das Mangan aufnimmt, und fügt das rückständige Gemenge von Iridium- und Rhodiumoxyd dem oben erwähnten, gerösteten und mit Chlorwasserstoffsäure behandelten Schwefelmetall hinzu, um mit demselben mit doppelt-schwefelsaurem Kali geschmolzen zu werden.

Berzelius beschreibt in seinem Lehrbuche der Chemie Bd. 2, S. 454 ein abgekürztes Verfahren zur Trennung des Platins von den anderen Metallen. Hiernach verfährt man gerade so, wie vorher angegeben wurde, bis zu dem Punkte, wo man das Osmium als Schwefelmetall abgeschieden und das Filtrat so lange gekocht hat, bis das Palladiumchlorid in Chlorür verwandelt und kein Chlorgeruch mehr wahrnehmbar ist. Darauf giesst man in die klare Flüssigkeit, ohne Zusatz von Alkohol, eine gesättigte wässerige Auflösung von Chlorkalium so lange, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Dieser Niederschlag, dessen Farbe zwischen hellgelb und zinnoberroth variirt, ist Kaliumplatinchlorid, gemengt mit mehr oder weniger vom entsprechenden Iridium-Doppelchlorid. Man wäscht ihn auf einem Filter so lange mit einer verdünnten Auflösung von Chlorkalium, bis die ablaufende Flüssigkeit durch Kaliumeisencyanür nicht mehr blau gefärbt wird. Im Filtrate befinden sich Rhodium, Palladium, ein wenig Platin und Iridium, Eisen und Kupfer.

A. Behandlung des Niederschlages. Man trocknet denselben, vermischt ihn innig mit seinem doppelten Gewichte kohlensauren Kalis und erhitzt das Gemenge in einem Platintiegel, indem man zuletzt die Temperatur bis zum anfangenden Schmelzen der Masse erhöht. Das kohlensaure Kali zersetzt das Doppelchlorid; es bildet

sich Chlorkalium, und das Platin wird metallisch reducirt, während das Iridium als Sesquioxyd damit gemischt bleibt. Man zieht die Masse zuerst mit Wasser, dann mit heisser Chlorwasserstoffsäure aus, und behandelt das zurückbleibende Pulver mit verdünntem Königswasser, wobei das Iridiumsesquioxyd zurückbleibt. Die gelbe, klare, iridiumfreie Platinchloridlösung wird durch Salmiaklösung gefällt, der Niederschlag geglüht und als metallisches Platin gewogen.

B. Behandlung der Lösung. Diese enthält das Palladium, Rhodium, Kupfer und Eisen, nebst noch etwas Platin und Iridium. Man säuert dieselbe mit Chlorwasserstoffsäure an und fällt daraus durch eine Eisen- oder Zinkplatte die edlen Metalle nebst dem Kupfer, digerirt den Niederschlag mit Chlorwasserstoffsäure, wäscht ihn gut aus, löst denselben in Königswasser, neutralisirt die Lösung mit kohlensaurem Natron und fällt durch Quecksilbercyanid das Palladium als Cyanverbindung. Nachdem der Niederschlag gewaschen und geglüht ist, löst man das Palladium, zur Abscheidung von etwas beigemengtem Kupfer, in Königswasser, fügt dazu das Anderthalbfache seiner ganzen Masse an Chlorkalium, dampft die Lösung, zuletzt unter Zusatz von Königswasser, zur Trockne ab, pulvert das zurückbleibende dunkelrothe Kalium-Palladiumchlorid, zieht durch Weingeist das entsprechende Kupferchlorid-Doppelsalz aus, und glüht in einem Porcellantiegel. Man erhält so reines, metallisches Palladium.

Das Filtrat wird mit etwas Chlorwasserstoffsäure zur Trockne eingedampft, zur Verjagung der Blausäure, und der Rückstand entweder mit Weingeist von 0,837 specif. Gewicht ausgezogen, wobei nur das Natrium-Rhodiumchlorid als dunkelrothes Pulver zurückbleibt, aus welchem man durch heftiges Glühen für sich, oder gelinderes im Wasserstoffgasstrome das Rhodium als eine zusammenhängende, weisse Masse erhält, welche durch Wasser vom anhängenden Chlornatrium befreit wird; oder man glüht obigen Rückstand mit der anderthalbfachen Menge kohlensauren Kalis, zieht durch Wasser die Kalisalze, durch Chlorwasserstoffsäure das Kupferoxyd aus, und glüht den Rückstand, wie bereits früher angegeben wurde, mit der fünf- bis sechsfachen Menge doppelt-schwefelsauren Kalis; das hierbei erhaltene Rhodiumoxyd wird durch Glühen reducirt. — Ueber die Trennung der Bestandtheile des Osmium-Iridiums siehe den Artikel Osmium.

Fr. Döbereiner giebt eine andere Methode an, die Platinmetalle zu trennen, welche dem Principe nach darauf beruht, dass Iridium, Rhodium, Kupfer, Eisen und grösstentheils auch Palladium aus ihren Auflösungen durch Kalkmilch oder durch Kalkwasser schon im Dunkeln gefällt werden, während dies beim Platin erst im Sonnenlichte der Fall ist.

Bei der Auflösung des Platinerzes befolgt Döbereiner die vorher angegebene Methode, nur mit der Abänderung, dass er gleich anfangs die erforderlich scheinende Menge Salpetersäure zusetzt und hierauf nur nach und nach die gehörige Menge von Chlorwasserstoffsäure auf das Erz wirken lässt. Sobald die zugefügte Chlorwasserstoffsäure zersetzt ist, fängt die Flüssigkeit an zu stossen, ein Zeichen, dass wieder eine neue Menge zuzufügen sey. Das wiederholt rectificirte Destillat wird mit Kalkmilch oder einem Alkali beinahe gesättigt und mit ameisensaurem Alkali bis zum Sieden erhitzt, wobei, unter Entwicke-

lung von Kohlensäure, das metallische Osmium als blaues Pulver zu Boden fällt.

Die Auflösung des Platinerzes wird filtrirt, und auch der Rückstand in der Retorte auf das Filter gebracht, dann nach dem Auswaschen und Trocknen auf Chlorsilber geprüft und, im Falle dies vorhanden ist, durch Ammoniak getrennt, worauf der Rückstand mit dem Filter geglüht und gewogen wird.

Die filtrirte Auflösung des Erzes nebst dem Waschwasser wird an einem dunkeln Orte so lange mit sehr verdünnter Kalkmilch vermischt, bis die Flüssigkeit beinahe neutral ist, darauf ein grosser Ueberschuss von Kalkwasser zugesetzt, an einem dunkeln Orte möglichst schnell filtrirt und der Niederschlag noch mit kaltem Kalkwasser ausgewaschen. Alle übrigen Metalloxyde werden durch den Kalk gefällt, das Platinchlorid nicht, falls nicht Licht einwirkt. Man säuert das Filtrat, welches alles Platin nebst etwas Palladium enthält, sogleich schwach mit Chlorwasserstoffsäure an, wobei die durch etwa einwirkendes Licht entstandene Trübung verschwindet und fällt es an einem warmen Orte durch Zink, bis es entfärbt ist, giesst die Flüssigkeit ab, befreit das Zink mittelst einer Feder und Chlorwasserstoffsäure vom anhängenden Platin, wäscht letzteres in dem Gefässe, worin es gefällt wurde, mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, dann mit kochendem Wasser, und zuletzt mit chlorfreier Salpetersäure, welche das Palladium auszieht. So bleibt das Platin in Gestalt von Platinmohr zurück. Dieser muss geglüht werden, um einerseits die Absorption von Sauerstoff zu verhindern, andererseits aber auch, um ihn von der beigemengten Kohle des Zinks zu befreien. Das Glühen geschieht in einem bedeckten Platintiegel, weil sonst leicht durch das stattfindende Verpuffen ein Verlust entstehen könnte. — Aus der palladiumhaltigen salpetersauren Flüssigkeit fällt man das Palladium, nach fast gänzlicher Neutralisation mit kohlensaurem Natron, durch Quecksilbercyanid.

Der durch Kalkwasser aus der Platinlösung erhaltene Niederschlag wird, noch feucht, in Chlorwasserstoffsäure gelöst, die Lösung durch kohlensaures Natron fast neutralisirt und das Palladium, nebst etwas Kupfer durch Quecksilbercyanid gefällt. Diesen Niederschlag vereinigt man mit dem vorhin durch Quecksilbercyanid erhaltenen Niederschlag von Cyanpalladium, glüht beide und löst sie in Salpetersäure, filtrirt die Lösung von etwa vorhandener Kohle ab, neutralisirt dieselbe fast ganz durch kohlensaures Natron und erhitzt sie in einem geräumigen Gefässe mit ameisensaurem Alkali und etwas Essigsäure, indem man so lange mit dem Zusatz von ameisensaurem Alkali fortfährt, als dieses noch ein Aufbrausen von Kohlensäure veranlasst. Das Palladium scheidet sich in grossen, glänzenden Blättern aus, während das Kupfer gelöst bleibt und durch Fällung mit Kalihydrat bestimmt werden kann.

Die vom Cyanpalladium abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Salmiak zur Trockne verdampft, der gepulverte Rückstand wiederholt mit Alkohol von 0,833 specif. Gewicht ausgezogen, in welchem die Doppelsalze von Iridium- und Rhodiumchlorid mit Chlorammonium unlöslich sind, und das Eisenchlorid auflöslich ist. Die im Weingeist unlöslichen Salze werden geglüht und das darin noch etwa vorhandene Eisen wird mit Chlorwasserstoffsäure ausgezogen, worauf man das Rhodium und Iridium, nach Berzelius, durch Schmelzen mit doppelt-schwe-

felsaurem Kali trennt. — Eisen und Kupfer werden auf gewöhnliche Weise getrennt und bestimmt.

Diese Methode von Döbereiner kann, nach H. Rose, in etwas abgeändert werden. Der durch Kalkmilch und Kalkwasser in der Platinlösung entstandene Niederschlag wird in Chlorwasserstoffsäure gelöst, und nach dem Neutralisiren mit kohlensaurem Natron durch Cyanquecksilber gefällt. Der Niederschlag enthält ausser Palladium und Kupfer auch Eisen. Man schmilzt ihn mit zweifach-schwefelsaurem Kali, löst die Masse in Wasser und reducirt das Palladium aus der Lösung durch ameisensaures Natron. Im Filtrate scheidet man Eisen und Kupfer durch Schwefelwasserstoffgas.

Das Filtrat vom Niederschlage, der durch Cyanquecksilber entstand, wird mit kohlensaurem Natron neutralisirt und zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Alkohol behandelt, wobei Natriumrhodiumchlorid ungelöst zurückbleibt, welches mit Alkohol ausgewaschen wird. Man löst dasselbe mit heissem Wasser, schlägt mit kohlensaurem Natron nieder und reducirt das Rhodiumoxyd durch Wasserstoffgas. Aus der vom Rhodiumsalze getrennten Flüssigkeit wird der Alkohol verjagt und das Iridium durch kohlensaures Natron gefällt; durch Behandeln mit Königswasser erhält man das Iridiumoxyd frei von mitgefällter kohlensaurer Kalkerde. Dieses Iridium enthält jedoch immer eine nicht unbedeutende Menge von Platin, da bei der Behandlung mit Kalkmilch niemals die ganze Menge des Platins aufgelöst bleibt.

Descotils und in neuerer Zeit Hess schlagen, wenn es sich hauptsächlich um die Gewinnung des Platins handelt, folgendes, weniger kostspieliges Verfahren vor: Man schmilzt 1 Thl. rohen Platins mit 2 bis 3 Thln. Zink zusammen, und zieht aus der Legirung das Zink durch Schwefelsäure aus, wobei dann das Platin in sehr fein vertheiltem Zustande zurückbleibt und sich so ungemein leicht in Königswasser löst. Die geschmolzene Masse wird gepulvert und gesiebt. Bei der Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure setzt man die Säure nach und nach zu, zuletzt wendet man concentrirte Säure an und unterstützt die Wirkung durch Wärme. Die Schwefelsäure nimmt das Zink und den grössten Theil des Eisens auf. Sobald sich nichts mehr löst, wird der Rückstand ausgewaschen und in Salpetersäure gelöst, welche das Eisen, Kupfer, Blei und Palladinm aufnimmt. Was hier ungelöst bleibt, wird nun, wie gewöhnlich, mit Königswasser behandelt. Die Körner von Osmium-Iridium werden beim Schmelzen mit Zink nicht angegriffen, und man kann das zarte Metallpulver, nach Behandlung der Legirung mit Schwefelsäure und Salpetersäure, davon abschlämmen; sie bleiben aber auch bei der Behandlung mit Königswasser ungelöst, wenn nicht zu viel Chlorwasserstoffsäure dabei angewendet wurde.

Die Abscheidung des Platins für den Handel und zum Ausprägen von Münzen aus dem rohen Platin wird in der Münze zu Petersburg, nach Sobolewsky auf folgendem Wege bewerkstelligt. Man digerirt das rohe Platin, nachdem die etwa noch beigemengten Goldflittern durch Behandeln mit schwachem Königswasser ausgezogen worden sind, in Porcellanschalen, unter einem gut ziehenden Rauchfange, mit 10 bis 15 Thln. eines Gemisches aus 3 Thln. Chlorwasserstoffsäure von 25° Baumé und 1 Thl. Salpetersäure von 40° B. Die von dem Rückstande, welcher vorzüglich aus Körnern von Osmium-Iridium besteht, abgegossene und geklärte Auflösung wird mit Salmiak ver-

mischt, der entstehende gelbe Niederschlag von Platinsalmiak, in welchem stets etwas Iridiumsalmiak enthalten ist, ausgewaschen, getrocknet und bei mässiger Hitze geglüht, wornach das Platin als eine aschgraue Masse (Platinschwamm) zurückbleibt. Das Filtrat enthält noch Platin, ferner Palladium, welches man indessen auch vorher aus der Auflösung, nach Neutralisation derselben mit kohlensaurem Natron, durch Quecksilbercyanid ausfällen kann, ausserdem Iridium u. s. w. Man schlägt aus derselben sämmtliche Metalle durch Eisen oder Zink nieder, löst den Niederschlag in Königswasser, setzt etwas Chlorwasserstoffsäure zu und fällt wieder mit Salmiak. Die ersten Waschwasser des Platinsalmiaks lassen, nach dem Eindampfen auf $^1/_{12}$ ihres Volums, Iridiumplatinsalmiak fallen, welchen man auf Iridium und Platin verarbeiten kann.

Ein anderes Mittel zur Trennung kleiner Mengen Iridium von Platin gründet sich darauf, dass Iridium aus einer schwefelsauren Auflösung sich nicht durch Chlorammonium niederschlagen lässt. Man setzt deshalb zur Lösung des unreinen Platins etwas Schwefelsäure, verdampft dieselbe zur Trockne, löst den Rückstand in Wasser auf und fällt die Lösung mit Chlorammonium. Durch Glühen des erhaltenen Doppelsalzes erhält man ein reines Platin, ohne Beimengung von Iridium.

Wenn ein gefällter Iridiumsalmiak kleine Mengen des Platindoppelsalzes enthält, so kann man die Trennung am besten auf folgende Weise ausführen: Man pulvert das Iridiumsalz sehr fein, übergiesst es mit 8 Thln. Wasser und leitet durch das Gemenge einen Strom von schwefliger Säure, in welcher Säure sich das Iridiumsalz leicht auflöst, während des Platinsalz mit seiner gelben Farbe ungelöst zurückbleibt. Wenn diese Methode sich auch wohl nicht gut zu quantitativen Untersuchungen eignet, so ist sie doch sehr gut anzuwenden, um kleine Verunreinigungen von Platin im Iridium zu entdecken.

Das Iridiumoxyd, welches bei der Behandlung mit Königswasser zurückbleibt, enthält immer ausserordentlich kleine Spuren von Rhodium, Ruthenium und Osmium, von welchen es schwierig vollkommen zu trennen ist.

Nachdem man aus einer Lösung des rohen Platins in Königswasser durch Chlorkalium die Doppelsalze des Iridiums und Platins niedergeschlagen hat, kann die rothbraune saure Auflösung neben den Chloriden des Rhodiums, Rutheniums, Eisens u. s. w. auch noch Iridium enthalten. Um sich hiervon zu überzeugen, versetzt man einen abgemessenen kleinen Theil der Auflösung mit kohlensaurer Kalkerde. In der Kälte wird dadurch nur Eisenoxyd gefällt und die Flüssigkeit bekommt eine rothe Farbe durch Rhodiumchlorid; zeigt sie aber eine rothbraune Farbe, so enthält sie noch Iridium. Man dampft in diesem Falle den anderen Theil der Auflösung auch noch ab, damit sich das Iridium als Kaliumiridiumchlorid abscheide und schlägt das Rhodium durch metallisches Zink oder Eisen als schwarzes Pulver nieder. Nachdem man dasselbe durch Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure gänzlich von dem fällenden Metalle gereinigt und gut ausgewaschen hat, enthält es immer noch kleine Mengen von Iridium und Ruthenium. Um es davon vollständig zu trennen, mengt man es mit 2 Thln. Chlornatrium und behandelt das Gemenge mit Chlorgas in einer Glasröhre bei nicht zu starker Hitze. Die erhaltene Masse wird

in Wasser gelöst, durch Abdampfen concentrirt und mit Alkohol versetzt, welcher die Doppelsalze des Iridiums und Rutheniums auflöst und das Natriumrhodiumchlorid ungelöst zurücklässt. *Gr.*

Platinfeuerzeug ist die von Döbereiner im Jahre 1823 erfundenen Vorrichtung, welche auf der gleichfalls von ihm entdeckten Eigenschaft des Platinschwammes beruht, dass dieser, sobald bei Luftzutritt ein Strom von Wasserstoffgas darauf geleitet wird, ins Glühen geräth und letzteres Gas dadurch entzündet. Das Gas wird auf die Weise entwickelt, dass man in ein cylinderförmiges Glasgefäss, welches bis zur Hälfte mit einer Mischung aus Wasser und Schwefelsäure angefüllt ist, eine oben offene Glasglocke einsenkt, in welcher ein Zinkblock hängt und deren obere Oeffnung mit einer über den Cylinder greifenden messingenen Fassung versehen ist, auf welcher ein Hahn zum Auslassen des Gases und ein Gehäuse für den Platinschwamm angebracht ist. *Gr.*

Platinfluorid, $PtFl_2$, ist nur sehr wenig bekannt; nach Berzelius erhält man es, wenn man zu einer vollkommen neutralen Lösung von Platinchlorid so lange Fluorkalium tropfenweise zugiebt, als ein Niederschlag von Kalium-Platinchlorid entsteht, filtrirt, abdampft, das Platinfluorid mit Alkohol aufnimmt, und die alkoholische Lösung, mit Wasser vermischt, wieder abdampft. Bei gelindem Erhitzen bleibt die genannte Verbindung als eine nicht krystallinische, gelbe, klare Masse zurück, welche sich wieder völlig in Wasser löst. Bei 60° färbt sich die Masse dunkelbraun und lässt dann beim Auflösen in Wasser ein braunes, basisches Salz zurück. Es bildet mit den Fluorüren von Kalium, Natrium und Ammonium Doppelsalze, welche auflöslich, nicht krystallisirbar, gummiartig sind, beim Wiederauflösen in Wasser sauer werden und ein basisches Salz zurücklassen. — Kiesel-Platinfluorid ist ein nicht krystallisirendes, gelbbraunes, gummiähnliches Salz, welches beim Wiederauflösen in Wasser sich wie die vorhergehenden verhält. Es bildet sich, wenn man die gelbe Lösung des Platinoxydhydrats in Kieselfluorwasserstoffsäure eintrocknen lässt. *Gr.*

Platinjodide[1]. Die Verbindungen des Jods mit Platin sind von Lassaigne dargestellt worden. Es ist auf keine Weise möglich, dieselben durch directe Einwirkung von Jod auf Platin zu erhalten, selbst dann nicht, wenn sich das Platin im Zustande der feinsten Vertheilung befindet; ihre Darstellung gelingt nur durch Zersetzung der Chlorverbindungen des Platins mittelst Jodkalium. Man kennt bislang zwei den Chlorverbindungen entsprechende Jodverbindungen.

Platinjodür.

Formel: PtI. Man erhält dasselbe durch viertelstündiges Kochen des Platinchlorürs mit einer etwas concentrirten Lösung von Jodkalium. Es bildet ein kohlschwarzes, schweres, geschmack- und ge-

[1] Journ. de Chim. méd. 1832, Bd. 8, S. 705. Annal. der Physik, Bd. 33, S. 97. Berzelius' Jahresber. Bd. 24, S. 238. Annal. de Chim. et de Phys. [3.] T. 11, p. 417.

ruchloses Pulver, ist unveränderlich an der Luft und unlöslich in Wasser und Alkohol; dasselbe zersetzt sich zwischen 300° und 350° in seine Bestandtheile. Das Jodür wird durch Kali- oder Natronlauge in Platinoxydul verwandelt; von Jodwasserstoffsäure wird die Verbindung in geringer Menge mit rother Farbe aufgenommen; in starken Säuren ist sie unlöslich.

Platinjodür-Ammoniak s. Ammon-Platammoniumjodür unter Platinbasen.

Platinjodid.

Formel: PtI_2. Wird eine möglichst neutrale Auflösung von Platinchlorid mit einer Lösung von Jodkalium versetzt, so entsteht eine dunkelrothe Flüssigkeit, aus welcher sich beim Erwärmen Platinjodid ablagert. Es stellt ein schwarzes, bisweilen krystallinisches Pulver dar, unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, und wird beim Erhitzen zersetzt, mit Zurücklassung von Platin. Es löst sich in wässerigem Chlor allmälig zu Platinchlorür, während das Jod frei wird, oder, bei Gegenwart einer grösseren Menge Chlor, Chlorjod bildet; in Alkohol ist es, nicht ohne Zersetzung, mit grüngelber Farbe löslich. — Aus einer Lösung von Platinjodid in Jodwasserstoffsäure schiessen beim Verdampfen im Vacuum rothschwarze, metallglänzende Nadeln an, $PtI . HI$ (sogenanntes saures Jodid), welche schon durch viel Wasser allmälig in die näheren Bestandtheile zerlegt werden.

Platinjodid-Ammoniak, basisches, $(PtI_2 + 2 H_3N) + PtO_2$, wird, nach Kane, erhalten, wenn man das Jodid mit kaustischem Ammoniak digerirt, bis es zinnoberroth geworden ist, oder wenn man eine Lösung von Kaliumplatinjodid mit Ammoniak vermischt, wodurch ein rother Niederschlag entsteht und die Flüssigkeit sich entfärbt. Es ist unnlöslich in Wasser.

Platinjodid-Doppelsalze. Das Platinjodid bildet mit den alkalischen Jodüren krystallisirbare Doppeljodide, von bleigrauer oder schwarzer Farbe und in ihrer Zusammensetzung den analogen Doppelchloriden entsprechend. — Ammonium-Platinjodid, $H_4NI + PtI_2$, krystallisirt in kleinen, dunkelbraunen, quadratischen Tafeln, welche wasserfrei und luftbeständig sind, und sich in Wasser nur wenig mit rother Farbe, in Weingeist gar nicht lösen. — Kalium-Platinjodid, $KI + PtI_2$, entsteht leicht durch Auflösen des Jodids in Jodkalium. Seine Lösung ist dunkelroth; beim Abdampfen setzt dieselbe kleine, schwarze, rechtwinklige, vierseitig zugespitzte Prismen ab. Das Salz enthält kein Wasser und ist in Alkohol unlöslich. — Das Barium-, Natrium- und Zink-Salz sind zerfliesslich. *Gr.*

Platin-Iridium. Im Brasilianischen Platinsande kommen kleine rundliche, silberweisse Körner von 16,94 specif. Gew. vor, welche, nach Svanberg's Analyse, bestehen aus: 55,44 Platin, 27,79 Iridium, 6,86 Rhodium, 4,14 Eisen, 3,03 Kupfer und 0,49 Palladium. Da das gediegene Iridium gegen 20 Proc. Platin enthält, und da Iridium und Platin wahrscheinlich isomorph sind, so kann wohl eigentlich von einer besonderen Species Platin-Iridium nicht die Rede seyn. *Th. S.*

Platinlegirungen. Das Platin schmilzt leicht mit den meisten Metallen zusammen. In richtigen Verhältnissen damit gemengt,

verbindet es sich mit mehreren derselben unter einer oft sehr intensiven Feuerscheinung. Fox fand, dass beim Zusammenschmelzen von Platin mit Antimon, Blei, Zink oder Zinn die Masse sich bis zum völligen Glühen erhitzte. Werden Bleche von Blei und Platin zusammengerollt und an dem einen Ende zum Glühen gebracht, so erhitzt sich die Masse in dem Augenblicke, wo die Verbindung stattfindet so, dass sie umhergeschleudert wird. Giesst man geschmolzenes Blei in einen Platintiegel, so löst es während der Abkühlung eine beträchtliche Menge der Tiegelmasse auf. Die Legirung von Platin und Iridium ist vollkommen geschmeidig, wenn die Menge des letzteren höchstens einige Procente beträgt; sie ist viel härter als das reine Platin und widersteht besser der Einwirkung des Feuers und der Reagentien. Diese Legirung eignet sich ganz vorzüglich zu chemischen Geräthen. Ein grösserer Iridiumgehalt macht das Platin brüchig. — Kalium wird in höherer Temperatur vom Platin aufgenommen. Beim Behandeln der Legirung mit Wasser werden kleine schwarze Schuppen abgeschieden, die, nach H. Davy, eine Verbindung von Platin mit Wasserstoff sind. — Die Legirung mit Kobalt ist schmelzbar. — Mit Kupfer verbindet sich das Platin leicht; eine Mischung von gleichen Theilen ist hellroth und ungeschmeidig; $^1/_{26}$ Platin giebt dem Kupfer eine rosenrothe Farbe und einen feinkörnigen Bruch. Gleiche Gewichte von Kupfer und Platin geben, nach Clarke, eine goldgelbe, geschmeidige Legirung. Eine Legirung aus 16 Thln. Kupfer, 1 Thl. Platin und 1 Thl. Zink soll, nach Cooper, dem 16karätigen Golde sehr ähnlich seyn. — Nickel giebt mit Platin eine schmelzbare, blassgelbe, magnetische und sehr politurfähige Legirung. — Die Legirung mit Quecksilber, das Platinamalgam, erhält man durch anhaltendes Zusammenreiben von Platinschwamm mit Quecksilber in gelinder Wärme; besser aber verfährt man, nach Böttger, wenn man eine Auflösung von Platinchlorid mit Natriumamalgam versetzt. Es bildet eine dickflüssige, bleifarbige, butterartige Masse, welche beim Erhitzen Quecksilber verliert und eine schwarze Masse zurücklässt, worin, nach wiederholter Behandlung mit Salpetersäure, noch gegen 7 Proc. Quecksilber enthalten sind. Dieses Pulver verhält sich gegen Alkohol wie Platinschwarz. In der Glühhitze verliert es alles Quecksilber. — Mit Silber schmilzt das Platin zu einer schwerflüssigen Legirung zusammen, welche die Geschmeidigkeit des Silbers bedeutend verloren hat. — Die blaugraue Zinklegirung ist sehr leichtflüssig und spröde. *Gr.*

Platinmetalle s. Platinerz.

Platinmercaptid s. Aethylsulfid - Platin, Suppl. S. 86.

Platinmohr s. Platinschwarz.

Platinoxyde[1]). Mit Gewissheit sind nur zwei Oxydationsstufen des Platins bekannt, das Platinoxydul, PtO, und das Platinoxyd, PtO_2, die Existenz eines Sesquioxyds, Pt_2O_3, ist wahrscheinlich.

---

[1]) Repert. f. d. Pharm. Bd. 74, S. 43. Schweigg. Journ. Bd. 64, S. 298; ebendas. Bd. 19, S. 94; Bd. 31, S. 340. Annal. der Chem. und Pharm. Bd. 38, S. 358; daselbst Bd. 44, S. 276. Annal. de Chim. et Phys. [3.] T. 11, p. 417.

Beide Oxyde sind schwache Basen; mit den starken Säuren bilden dieselben Salze, die sich beim starken Erhitzen zersetzen und metallisches Platin zurücklassen.

Platinoxydul.

Formel: PtO. Man erhält es, nach Berzelius, als ein schwarzes Pulver durch Digeriren des Platinchlorürs mit kaustischem Kali. Das überschüssige Alkali löst einen Theil des Oxyduls auf und erhält davon eine grüne Farbe, welche so tief werden kann, dass die Flüssigkeit wie Dinte aussieht; durch Schwefelsäure kann das Oxydul aus dieser Lösung niedergeschlagen werden. Das schwarze Pulver ist Platinoxydulhydrat. Beim Erhitzen giebt es zuerst Wasser, dann Sauerstoffgas und hinterlässt metallisches Platin. Mit brennbaren Stoffen erhitzt, detonirt es schwach. Von Säuren wird es langsam zu Platinoxydulsalzen aufgelöst, deren Farbe grünlichbraun ist. Wasserfreies Oxydul erhält man, nach Döbereiner, wenn man Platinchlorid mit Kalkwasser mengt und dem unmittelbaren Sonnenlichte aussetzt, wodurch Platinoxyd niedergeschlagen wird, verbunden mit Kalkerde und Chlorplatin. Dieser Niederschlag wird in einem bedeckten Platintiegel geglüht, wodurch Platinoxyd-Kalk in Platinoxydul-Kalk, und das Platinchlorid in Chlorcalcium und Platinoxydul zersetzt wird. Das ausgewaschene Oxydul ist ein dunkles, violettes Pulver, unlöslich in Sauerstoffsäuren; Oxalsäure löst eine Spur davon. Mit Ammoniak verbindet sich das Oxydul zu zwei eigenthümlichen Salzbasen, s. Art. Platinbasen.

Platinoxydul-Kali bildet sich, nach Berzelius, beim Schmelzen von Kalihydrat mit Platin bei abgehaltener Luft; es löst sich in Wasser mit schwarzgrüner Farbe.

Platinoxydul-Natron, von Vauquelin dargestellt durch Zersetzen des Platinchlorürs mit überschüssigem Natron. Aus der farblosen Auflösung schlägt Salpetersäure ein weisses, sehr voluminöses Oxydul nieder, welches an der Sonne bläulichgrau, in der Wärme schwarz wird.

Platinoxydulsalze. Diese Salze bieten wenig Interesse dar und sind noch sehr wenig untersucht. Ihre braunen Lösungen krystallisiren nicht; die verdünnten Lösungen werden von Kali nicht gefällt; kohlensaure Alkalien geben einen braunen Niederschlag, der in der Flüssigkeit suspendirt bleibt; Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium geben darin schwarze Niederschläge. — Mit anderen Sauerstoffsalzen bilden sie Doppelsalze.

Platinsesquioxyd.

Formel: Pt_2O_3? Ed. Davy erhielt einen Körper, von welchem noch nicht ausgemittelt ist, ob man ihn als ein Gemenge von Oxydul und Oxyd, oder als eine selbstständige Verbindung zu betrachten hat. Er entsteht, wenn man Knallplatin mit starker Salpetersäure zur Trockne eindampft, den Rückstand beinahe zum Rothglühen erhitzt, das rückständige Oxyd durch Auskochen mit Wasser und Kalilauge von der hartnäckig anhängenden Salpetersäure befreit, und beim Siedpunkte des Quecksilbers trocknet. Man erhält dann eine stahlgraue, metallglän-

zende Masse, welche bei Rothglühhitze ihren Sauerstoff verliert, sich beim Erhitzen mit Zinkfeile unter lebhaftem Glühen in Platin und Zinkoxyd, mit Schwefel in Schwefelplatin und schweflige Säure zerlegt, und nur in kochender Chlorwasserstoffsäure löslich ist.

Platinoxyd.

Formel: PtO_2. Es ist schwierig, das Oxyd im völlig isolirten Zustande zu erhalten; nach Berzelius versetzt man salpetersaures Platinoxyd mit halb so viel Kali, als zur vollständigen Zersetzung nöthig wäre, worauf sich das Oxydhydrat, $PtO_2 . 2HO$, als brauner, voluminöser Niederschlag ausscheidet. Wittstein schlägt vor, das Platinoxyd aus der von Schwefelsäure befreiten Lösung von salpetersaurem Platinoxyd durch kohlensauren Kalk niederzuschlagen, den kalkhaltigen Niederschlag mit Essigsäure zu digeriren, um die Kalkerde auszuscheiden und ihn dann mit verdünnter Essigsäure vollkommen rein auszuwaschen. Es bildet, so dargestellt, ein umbrabraunes Pulver, welches durch gelindes Erwärmen wasserfrei und schwarz wird, in stärkerer Hitze aber sich zersetzt, unter Explosion und Zurücklassung von schwammigem Platin; es löst sich in Mineralsäuren mit tief brauner Farbe. Döbereiner vermischt Platinchlorid mit kohlensaurem Natron im Ueberschusse, verdunstet zur Trockne und erhitzt das Gemenge gelinde, worauf man daraus Chlornatrium und den Ueberschuss von kohlensaurem Natron gehörig mit Wasser auszieht. Dabei bleibt eine Verbindung ungelöst zurück, bestehend aus 1 Aeq. Natron, 3 Aeq. Platinoxyd und 6 Aeq. Wasser, aus welcher das Natron durch Salpetersäure ausgezogen werden kann, ohne dass das Oxyd von der Salpetersäure aufgelöst wird. — Das Hydrat verbindet sich mit starken Säuren und Basen und hat besonders zu den letzteren entschiedene Verwandtschaft, indem es mit vielen derselben unlösliche Verbindungen bildet.

Platinoxyd, blaues, bildet sich, nach Hittorf, wenn man Platin als negativen Pol einer galvanischen Kette in geschmolzenes salpetersaures Kali taucht, es fliesst dann fortwährend als blaue Flüssigkeit von dem Platin ab. Von dem Metalle abgeflossen, verwandelt sich dieselbe in gelbes und grünes Oxyd. In salpetersaurem Natron ist die Oxydation schwächer, und die blaue Farbe heller und schöner; das blaue Oxyd geht hier nur in gelbbraunes über.

Platinoxyd-Ammoniak, syn. Knallplatin, platinsaures Ammoniak; von Proust entdeckt und von Ed. Davy untersucht. Zur Darstellung löst man schwefelsaures Platinoxyd in Wasser und fällt mit Ammoniak. Der Niederschlag ist ein basisches Doppelsalz, welches man durch Digeriren mit einer verdünnten Auflösung von Natronhydrat versetzt; die Verbindung des Platinoxyds mit Ammoniak bleibt alsdann rein zurück. Nach dem Auswaschen und Trocknen ist sie ein dunkelbraunes Pulver, welches erst bei 214° C. und dann mit derselben Heftigkeit, wie das Knallgold explodirt; weder durch den elektrischen Funken, noch durch Stoss ist eine Explosion hervorzurufen. Sie löst sich nicht in Wasser, in Säuren unter Zersetzung.

Platinoxyd-Baryt, fällt, nach Berzelius, als ein hellgelbes Pulver nieder beim Uebersättigen eines Platinoxydsalzes mit Baryt; dasselbe zerfällt beim Glühen in Platin und Baryt.

Platinoxyd-Kali. Man vermischt das Kaliumplatinchlorid mit einem Ueberschuss von Kalihydrat, befeuchtet das Gemenge ein wenig, so dass die Masse beim Erhitzen schmilzt und erhitzt sie allmälig bis zum dunkeln Rothglühen. Nach dem Erkalten ist sie zinnoberroth. Das überschüssige Alkali, sowie das Chlorkalium zieht man mit Wasser aus und wäscht den Rückstand auf dem Filter mit Wasser. Die so erhaltene Verbindung hat ein rostähnliches Aussehen, löst sich langsam in Chlorwasserstoffsäure; Schwefelsäure und Salpetersäure scheinen nicht darauf einzuwirken; die Säuren ziehen jedoch eine gewisse Menge Alkali aus, welches dagegen durch eine gewisse Menge der angewandten Säure ersetzt wird. Die Verbindung wird in der Hitze zerlegt in Platinoxydul und Kali; mit brennbaren Körpern detonirt sie heftig.

Platinoxyd-Kalk (Herschel's Niederschlag). Versetzt man, nach Herschel, eine Lösung von Platinchlorid mit Kalkwasser im Ueberschusse, so entsteht im directen Sonnenlichte sogleich eine milchige Trübung, und ein reichlicher, weisser, pulverförmiger Niederschlag, welcher bei zu geringem Kalkzusatz blassgelb erscheint. Herschel bemerkte, dass gerade wie das farblose auch das violette Licht, aber nicht das rothe oder gelbe wirkt; so blieb z. B. das Gemisch beider Lösungen ganz klar, wenn es in einer Röhre, in einem mit schwefelsaurer Rosentinctur oder mit einer gelben Flüssigkeit gefüllten Gefässe dem Sonnenlichte dargeboten wurde. Beim starken Rothglühen verwandelt sich die Verbindung in dunkelviolettes Oxydul, welches sich mit Wasser stark erhitzt, und aus welchem Salpetersäure den Kalk, und Wasser das Chlorcalcium ausziehen. Sie ist löslich in Säuren.

Platinoxydsalze. Das Platinoxyd verbindet sich mit den Säuren zu Sauerstoffsalzen, von gelber oder rother Farbe; nur wenige sind genauer untersucht; die löslichen röthen Lackmus. Alle zersetzen sich in der Hitze und hinterlassen metallisches Platin. Eisen und Zink fällen daraus Platin als schwarzes Pulver; Chlorkalium und Chlorammonium geben damit krystallinische, gelbe, Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium schwarze Niederschläge, löslich im Ueberschuss des letzteren. Die Platinoxydsalze bilden mit anderen Sauerstoffsalzen Doppelsalze. *Gr.*

Platinphosphoret s. Phosphorplatin unter Phosphormetalle.

Platinsäure nennt Döbereiner das Platinoxyd wegen seiner Fähigkeit, mit alkalischen Basen Verbindungen einzugehen.

Platinsalmiak s. Ammonium-Platinchlorid unter Platinchlorid.

Platinsalz, entzündliches, syn. Aetherplatinchlorür, s. d., Bd. I. S. 126.

Platinschwamm. So nennt man das durch das Glühen des Platinsalmiaks erhaltene, fein vertheilte metallische Platin, welches eine pulverige oder schwammige, wenig zusammenhängende, graue, glanzlose Masse darstellt, die durch Reiben leicht Metallglanz annimmt. Der Platinschwamm besitzt die merkwürdige Eigenschaft, auf seiner

Oberfläche eine Vereinigung des Wasserstoffs und Sauerstoffs zu veranlassen, daher seine Anwendung zu den bekannten Döbereiner'schen Zündmaschinen. Döbereiner war es, welcher die schöne Entdeckung machte, dass der Platinschwamm darauf geleitetes Wasserstoffgas entzündet. Ein anhaltend gut zündender Platinschwamm wird durch Zersetzung eines vollkommen reinen Platinsalmiaks bei möglichst wenig hoher Temperatur erhalten. Man trägt den mit Ammoniakflüssigkeit angerührten Platinsalmiak auf Schlingen von feinem Platindraht, welche man über einen kleinen Ring von Eisendraht gespannt hat, und erhitzt denselben, indem man den Ring mit der Pincette hält, über der Spirituslampe sehr langsam bis zur vollständigen Zersetzung.

Die Zündkraft des Platinschwammes wird durch manche Dämpfe und Gase geschwächt und selbst vernichtet, so namentlich durch Ammoniakgas; durch Ausglühen wird sie wieder hergestellt. Unreines, Schwefeleisen enthaltendes Zink, welches Schwefelwasserstoff giebt, oder unreine Schwefelsäure, z. B. arsenhaltige, welche Arsenwasserstoff entwickelt, sind für die Zündmaschinen deshalb ganz zu verwerfen. Böttger schlägt vor, auch nur verdünnte englische Schwefelsäure und keine rauchende anzuwenden, da letztere bei ihrer Vermischung mit Wasser schweflige Säure frei mache, welche dann durch den Wasserstoff im *status nascens* grösstentheils in Schwefelwasserstoffgas übergeführt wird.

Um den Platinschwamm in zusammenhängendes, schmiedbares Platin zu verwandeln, muss er entweder zusammengeschmolzen oder zusammengeschweisst werden; da aber zur Schmelzung des Platins für sich die Hitze des Knallgasgebläses erforderlich ist, so wird sie nur höchst selten im Grossen ausgeführt. — Das Verfahren von Wollaston besteht in Folgendem: Vor allen Dingen muss man, zur Darstellung des Platinschwammes, den Platinsalmiak in der möglichst niedrigen Temperatur zersetzen, den zurückbleibenden Platinschwamm mit chlorwasserstoffsäurehaltigem und darauf mit reinem Wasser auskochen und ihn dann in einem hölzernen Mörser mit hölzernem Pistill zu Pulver reiben, wobei alle Theile, die die geringste Spur von Metallglanz zeigen, mit aller Sorgfalt ausgelesen werden müssen, da diese sich mit der übrigen Masse nicht gut zusammenschweissen lassen, und man dadurch ein Metall mit unebener Oberfläche erzielt, welches, wenn man es zu Tiegeln verwendet, auf der Aussen- und Innenseite derselben mit kleinen, aufgetriebenen Blasen an allen den Stellen angefüllt wird, wo der Zusammenhang unvollkommen war. Diesen so vorbereiteten Schwamm bringt man, noch im nassen Zustande, in einen Messingcylinder, welcher unten luftdicht in eine Stahlschale passt; ebenso passt ein Stahlstempel luftdicht in den Cylinder. Wenn der letztere zur Hälfte mit Platinschwamm gefüllt ist, setzt man den Stempel, nachdem man ihn mit etwas Fett bestrichen hat, ein, und hämmert denselben anfangs schwach, allmälig stärker hinein, oder man bedient sich dazu einer kräftigen Hebelpresse. Der Platinschwamm reducirt sich auf ein kleineres Volumen, und bald zieht man denselben in Form einer ziemlich dichten Scheibe aus dem Cylinder. Letztere erhitzt man in einer Muffel zum Weissglühen, hämmert sie auf einem Amboss, und erhält, nach mehrmaligem Wiederholen dieser Arbeit, ein zusammenhängendes Metall, welches sich schmieden und verarbeiten lässt.

Gr.

Platinschwarz[1]), syn. Platinmohr. Von Ed. Davy entdeckt und für salpetrigsaures Platinoxyd gehalten, von Döbereiner, Berzelius und Zeise als Platinsuboxyd betrachtet; erst Liebig erkannte, dass es nichts anderes, als höchst fein zertheiltes Platinmetall ist. Man erhält das Platinschwarz durch Reduction des Platins aus seinen Lösungen mittelst leicht verbrennlicher organischer Substanzen oder durch metallisches Zink, oder man zieht aus Legirungen des Platins mit anderen Metallen diese durch Säuren aus, welche das Platin nicht angreifen, sondern dasselbe als schwarzes, äusserst fein zertheiltes Pulver zurücklassen. Unter allen Methoden, das Platin mit der vollsten katalytischen Kraft zu erhalten, ist, nach Liebig, die folgende am besten. Man löst in der Wärme Platinchlorür in concentrirtem kaustischen Kali auf, und schüttet, während die Flüssigkeit noch heiss ist, allmälig, unter Umrühren, Alkohol hinzu, bis ein durch Kohlensäureentwickelung verursachtes Aufbrausen entsteht, welches so heftig wird, dass man, um nichts zu verlieren, ein sehr geräumiges Gefäss anwenden muss. Das Platin schlägt sich dabei als ein schwarzes Pulver nieder. Man giesst die Flüssigkeit ab und lässt den Niederschlag nach einander mit Alkohol, Chlorwasserstoffsäure, Kali und endlich vier- bis fünfmal mit Wasser kochen, um ihn von allen fremden Materien zu befreien. Diese Reinigung ist vorzunehmen, auf welche Art auch der Platinmohr bereitet seyn mag. Wäre der Alkohol nicht vollständig entfernt gewesen, so würde das Pulver beim Austrocknen glühend werden und seine katalytische Kraft verlieren; durch volle Glühhitze büsst das Platinschwarz ebenfalls jene Eigenschaft ein und bekommt ein metallisches Ansehen.

Der Platinmohr ist ein zartes, abfärbendes, schwarzes, mattes Pulver von 15,78 bis 16,32 bis 17,572 specif. Gewicht, welches durch Druck Metallglanz und weisse Farbe annimmt. Das Platinschwarz, aus Platinoxyd-Natron und Ameisensäure erhalten, ist, nach Döbereiner, nicht pulverig, sondern äusserst feinblätterig. Döbereiner entdeckte auch, dass das Platinschwarz die Eigenschaft habe, Sauerstoffgas in höchst beträchtlicher Menge zu absorbiren oder, wie er sagt, ein Oxyrophor zu seyn. Wahrscheinlich wegen dieser Eigenschaft wirkt dasselbe im hohen Grade oxydirend. Alkohol, welcher darauf getröpfelt wird, oder welcher in Dampfgestalt damit in Berührung kommt, wird in Essigsäure verwandelt. Die Oxydation kann dabei unter Umständen so energisch seyn, dass Erglühen des Platinmohrs und Entzündung des Alkohols erfolgt. Ameisensäure und Oxalsäure werden zu Kohlensäure, Wasserstoff wird zu Wasser oxydirt. Aus der Menge von Kohlensäure, welche ein bestimmtes Gewicht Platinmohr beim Zusammenbringen mit Ameisensäure giebt, oder aus dem Volumen Wasserstoffgas, welches ein bestimmtes Gewicht des feuchten Platinmohrs absorbirt, berechnet man, nach Döbereiner und Henry, die Menge des in seinen Poren condensirten Sauerstoffgases. 10 Grm. mittelst Zucker dargestellten Platinmohrs absorbirten bei

[1]) E. Davy, Phil. transact. 1820. Bd. II. Schweigg. Journ. Bd. XXXI. S. 340. Döbereiner, Gilb. Annal. Bd. LXXII, S. 193; Bd. LXXIV, S. 269. Schweigg. Journ. Bd. XXXVIII, S. 322; Bd. LIV, S. 120 und 264; Bd. LXIII, S. 363. Berzelius, Annal. de Chim. et Pharm. T. XVIII, p. 146. Schweigg. Journ. Bd. XXXIV, S. 81. Zeise, ebendas. Bd. XLVI, S. 326. Liebig, Annal. der Physik, Bd. XVII, S. 101.

einem Versuche nahe 0,75 Cub. Z. Wasserstoffgas, 10 Grm. des E. Davy'schen Präparates 1,10 Cub. Z., so dass also in den 10 Grm. des Platinmohrs resp. 0,375 und 0,560 Cub. Z. Sauerstoffgas condensirt seyn mussten. Nimmt man das specif. Gewicht zu 16,0 an, wornach 1 Cub. Z. 4608 Grm. wiegt, so enthält 1 Cub. Z. des ersteren Präparats 172,8 Cub. Z., des anderen Präparates 253,440 Cub. Z. Sauerstoffgas, und denkt man sich, dass diese Mengen des Gases in den Präparaten den Raum von $^1/_4$ Cub. Z. einnehmen (da 16,00 als das specif. Gewicht des Platinmohrs, ungefähr $^3/_4$ vom specif. Gewichte des massiven Platins ist), so ist das Gas darin durch eine Kraft von resp. 172,8 mal 4 und 253,440 mal 4, also von ungefähr 700 und 1000 Atmosphären verdichtet. — Das Platinschwarz bewirkt auch die Trennung von bereits verbundenen Körpern, wofür die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds einen Beweis liefert. — Döbereiner empfiehlt das Platinschwarz zur fabrikmässigen Umwandlung von Alkohol in Essigsäure.

Gewalztes oder gehämmertes Platin, sowie Platindraht zeigen jene katalytischen Wirkungen bei gewöhnlicher Temperatur nicht, wohl aber bei einer Temperatur von etwa 200⁰. Wenn man über den Docht einer Weingeistlampe einen spiralförmigen Platindraht befestigt, dann die Lampe anzündet, und sobald der Platindraht zum Rothglühen erhitzt ist, die Flamme ausbläst (ohne gegen den Draht zu blasen, der dadurch zu stark abgekühlt werden würde), so glüht die Platinspirale immer fort. Diese Eigenschaft des Platindrahtes, sich in einem Gemenge von Alkoholdämpfen und atmosphärischer Luft glühend zu erhalten, wandte H. Davy zur Construction der nach ihm benannten Davy'schen Glühlampe an.

Das Platinschwarz verliert seine katalytische Kraft allmälig an offener Luft, nicht etwa, weil dieselbe vergänglich wäre, sondern sie wird allmälig auf Stoffe ausgeübt, welche sich in der Luft befinden und welche condensirt und umgesetzt werden, so dass das Metall dadurch einen dünnen, wiewohl meist nicht sichtbaren Ueberzug erhält, welcher seine unmittelbare Berührung mit der Luft verhindert. Sind diese Stoffe verbrennlich, so wird die katalytische Kraft leicht durch gelindes Glühen wieder hergestellt. Ist dies jedoch nicht der Fall, so kocht man das Platin zuerst mit Salpetersäure oder mit kaustischem Ammoniak, wäscht und trocknet es, worauf die Kraft wieder hergestellt ist. Am nachtheiligsten wirkt Chlorwasserstoffsäure, sowohl in Gasform, als im flüssigen Zustande, auf katalytisches Platin ein. Das in dem Platin condensirte Sauerstoffgas oxydirt den Wasserstoff der Chlorwasserstoffsäure zu Wasser, und das Chlor überzieht das Metall mit Chlorür. In diesem Falle stellt man die Kraft am besten durch Kochen des Metalls mit Schwefelsäure wieder her, welche Chlorwasserstoffsäure entwickelt und ein wenig Oxydul auflöst. Darauf wird die Säure mit Wasser ausgewaschen und das Platin mit ein wenig ammoniakhaltigem Wasser akgespült. Dieses Verfahren ist in jedem Falle zu empfehlen, um die katalytische Kraft des Platins wieder herzustellen, durch welche Ursache es dieselbe auch verloren haben mag.

Gr.

Platinseleniet entsteht unter lebhafter Feuerentwickelung, wenn man Selen mit schwammigem Platin zusammen erhitzt, und bildet ein graues, nicht schmelzbares Pulver, aus welchem vor dem Löthrohre alles Selen ausgetrieben wird (Berzelius).

Gr.

Platinsesquicyanür s. Platincyanverbindungen.

Platinsesquioxyd s. Platinoxyde.

Platinstahl s. Bd. II, S. 756.

Platinstickstoff, NPt_3. Diese Verbindung ist zwar noch nicht mit Sicherheit bekannt; jedoch hält Reiset ihre Existenz für wahrscheinlich. Das Platammoniumoxyd, $\left\{ \begin{matrix} Pt \\ H_3 \end{matrix} \right\} NO$, entwickelt zwischen 160° und 190° C. Ammoniak und Wasser; bei 190° bis 195° C. zersetzt sich der Rückstand plötzlich in Stickstoff und Platin. Die Bildung des Platinstickstoffs würde sich durch folgende Gleichung veranschaulichen.

$$3\,(Pt\,H_3\,NO) = NPt_3 + 3\,HO + 2\,H_3N.$$

Reiset erhielt auch jedesmal die der Theorie entsprechende Menge Stickstoff, allein es gelang ihm nicht, die Verbindung NPt_3 zu isoliren. — Auch die Zersetzung des Magnus'schen Salzes in der Wärme spricht für die Existenz des Platinstickstoffs. Es zerlegt sich nämlich in Chlorammonium, Chlorwasserstoffsäure, Stickstoff und Platin. *Gr.*

Platinsuboxyd. Was Doebereiner, Berzelius und Zeise mit diesem Namen belegten, hat sich später als metallisches Platin erwiesen. S. Art. Platinschwarz.

Platinsulfocyanide. Bucton [1]) hat in der neuesten Zeit zwei Reihen von Platinverbindungen entdeckt, in welchen er zwei eigenthümliche, die Elemente von Platin und Schwefelcyan in verschiedenen Aequivalentverhältnissen enthaltende Radicale annimmt. Die Wasserstoffverbindung des einen nennt er „Hydroplatino-bisulphocyanic acid", von der Zusammensetzung: $H.Pt(CyS_2)_2$, die des anderen „Hydroplatino-tersulphocyanic acid", von der Zusammensetzung: $H.Pt(CyS_2)_3$. Die Salze dieser beiden Säuren entstehen dann durch einfachen Austausch des Wasserstoffäquivalents gegen 1 Aeq. Metall. Die Constitution dieser Verbindungen lässt sich jedoch auch noch auf eine andere Weise interpretiren, welche vielleicht ungezwungener erscheint, und mit den bis jetzt bekannten Verbindungen des Platins mit den Metalloïden mehr in Einklang steht. Entsprechend dem Platinoxyd und -oxydul, -sulfid und -sulfür, -chlorid und -chlorür u. s. w. kann man auch ein Platinsulfocyanid, $Pt(CyS_2)_2$, und Platinsulfocyanür, $PtCyS_2$, annehmen. Hiernach würden alle von Bucton dargestellten Verbindungen als Doppelverbindungen von Platinsulfocyanid oder Platinsulfocyanür mit anderen Schwefelcyanmetallen erscheinen, und die Platintrisulfocyanwasserstoffsäure: $H.Pt(CyS_2)_3$ als Platinsulfocyanid-Schwefelcyanwasserstoff: $Pt(CyS_2)_2 + HCyS_2$, die Platinbisulfocyanwasserstoffsäure: $H.Pt(CyS_2)_2$ als Platinsulfocyanür-Schwefelwasserstoff: $PtCyS_2 + HCyS_2$ zu betrachten seyn.

Die Doppelverbindungen von Platinsulfocyanür und Platinsulfocyanid mit anderen Schwefelcyanmetallen sind sämmtlich ausgezeichnet durch charakteristische Farben, indem sie in allen Zwischenstufen von blassgelb bis zum tiefsten Roth erscheinen. Sie sind alle sehr leicht entzündlich und verbreiten, wenn sie gelinde erhitzt werden, einen eigen-

[1]) Quart. Journ. of the Chem. Soc. vol. VII. p. 22. — Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXIV, S. 65.

thümlichen Geruch. Merkwürdig ist ferner bei diesen Verbindungen noch die leichte Oxydirbarkeit des Schwefels in denselben zu Schwefelsäure bei Gegenwart von Wasser.

Platinsulfocyanür.

Formel: $\mathrm{Pt\,Cy\,S_2}$. Es wird erhalten, wenn man durch warme und concentrirte Lösung von Kalium-Platinsulfocyanid einen Strom von Chlorgas leitet, wobei eine bedeutende Temperaturerhöhung stattfindet. Es tritt zunächst, in Folge der Wasserzersetzung, Chlorwasserstoffsäure auf, während der grösste Theil des Schwefels in Schwefelsäure verwandelt wird, und eine amorphe braunrothe Masse sich ausscheidet. Die Chlorwasserstoffsäure entfernt man durch Verdampfen im Wasserbade, wobei gleichzeitig freie Cyanwasserstoffsäure entweicht, und die ausser dem gebildeten sauren schwefelsauren Kali noch in Lösung befindliche freie Schwefelsäure durch genaues Neutralisiren mit kohlensaurem Natron und Auswaschen beider Salze mit heissem Wasser. Das Platinsulfocyanür bleibt ungelöst auf dem Filter zurück, und bildet nach dem Trocknen bei gelinder Temperatur ein rothes bis schmutzig braunes, leichtes, amorphes, in Wasser und Alkohol unlösliches Pulver; vor dem Trocknen löst sich dasselbe in Chlorwasserstoffsäure. Von Kalilauge wird es nicht angegriffen, von Ammoniak aber in eine gelbe Masse verwandelt. In einem verschlossenen Tiegel erhitzt, zerlegt es sich in Schwefelkohlenstoff und Cyangas, welche entweichen, und zurückbleibendes Platinsulfid.

Die Entstehung dieses Körpers erklärt sich aus folgender Gleichung:

$$\overbrace{\mathrm{K\,Cy\,S_2 + Pt(Cy\,S_2)_2}} + 11\,\mathrm{Cl} + 16\,\mathrm{HO} = \mathrm{Pt\,Cy\,S_2} + \underbrace{\mathrm{KO\,.\,SO_3 + HO\,.\,SO_3}} + 2\,\mathrm{HO\,.\,SO_3} + 11\,\mathrm{HCl} + 2\,\mathrm{HCy}.$$

Kalium-Platinsulfocyanür, $\mathrm{K\,Cy\,S_2 + Pt\,Cy\,S_2}$ (*Platino-bisulphocyanide of potassium*, $\mathrm{KPt\,2\,Cy\,S_2}$, (Bucton). Entsteht durch Auflösen von Platinchlorür in Schwefelcyankalium unter bedeutender Wärmeentwickelung. Vortheilhafter ist jedoch die Darstellung aus gleichen Theilen ganz reinen Schwefelcyankaliums und Kalium-Platinchlorürs; ein Ueberschuss des ersteren ist sogar zu empfehlen. Man trägt in eine concentrirte Lösung von Schwefelcyankalium das Platinchlorürdoppelsalz nach und nach in kleinen Mengen ein, damit die Temperatur nicht zu hoch steigt. Beim Erkalten krystallisirt die obige Verbindung in kleinen Nadeln aus, welche durch möglichst starken Alkohol von Chlorkalium zu reinigen sind. Nach dem freiwilligen Verdunsten des Alkohols presst man, zur Entfernung des überschüssigen Schwefelcyankaliums, die Krystalle zwischen Fliesspapier und erhält dieselben durch vorsichtiges Umkrystallisiren aus der wässerigen Lösung rein.

Sie bilden sternförmig gruppirte sechsseitige Säulen von rother Farbe, sind äusserst leicht löslich in Wasser und Alkohol, und vertragen eine Temperatur von 100° C., ohne zersetzt zu werden. Die orangerothe Lösung wird durch Silbersalze blassgelb, durch Kupfersalze dunkelpurpurroth gefällt, während salpetersaures Quecksilberoxydul, salpetersaures Bleioxyd und schwefelsaures Eisenoxydul keine besondere Veränderungen hervorbringen.

Silber-Platinsulfocyanür: $\mathrm{Ag\,Cy\,S_2 + Pt\,Cy\,S_2}$. Wird durch doppelte Zersetzung von salpetersaurem Silberoxyd mit Kalium-Platinsulfocyanür erhalten. Es bildet einen hellgelben, käsigen Niedeschlag.

Wasserstoff-Platinsulfocyanür, $HCyS_2 + PtCyS_2$ (*Hydro-platino-bisulphocyanc acid*, $HPt\ 2(CyS_2)$, Bucton). Diese Verbindung stellt man am besten dar durch vorsichtiges Ausfällen des Barytsalzes mittelst verdünnter Schwefelsäure. Die wässerige Lösung zersetzt sich beim Abdampfen, selbst im Vacuum, sehr rasch, indem sich der Schwefel auf Kosten des Wassers oxydirt, und ein rötlichgelber, unlöslicher Niederschlag sich ausscheidet, bestehend aus Platin und Schwefelcyanwasserstoffsäure.

Platinsulfocyanid.

Diese noch nicht isolirte Verbindung: $Pt(CyS_2)_2$, wird in folgenden Doppelsalzen angenommen:

Ammonium-Platinsulfocyanid, $H_4NCyS_2 + Pt(CyS_2)_2$ (*Platino-tersulphocyanide of ammonium*, $H_4N.Pt\ 3(CyS_2)$, (Bucton). Man erhält dasselbe, wenn man 1 Thl. trockenes schwefelsaures Ammoniak einige Minuten mit einer Lösung von 3,5 Thln. Kalium-Platinsulfocyanid kocht; es scheidet sich beim Erkalten aus und wird von dem schwefelsauren Kali und Ammoniak durch Alkohol getrennt. Durch nochmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser wird es rein erhalten und bildet carmoisinrothe hexagonale Blättchen. Beim Sieden der wässerigen Lösung entweicht Schwefelcyanwasserstoffsäure.

Barium-Platinsulfocyanid (*Platino-tersulphocyanide of barium*), wird durch doppelte Zersetzung des Kaliumdoppelsalzes mit Chlorbarium erhalten, und durch Alkohol von einem Ueberschusse des letzteren leicht gereinigt. Es bildet rothe Säulen oder Blättchen.

Blei-Platinsulfocyanid, $PbCyS_2 + Pt(CyS_2)_2$ (*Platino-tersulphocyanide of lead*). Dieses schöne Salz fällt in Form unzähliger goldglänzender Blättchen nieder, wenn man die concentrirten Lösungen von neutralem essigsauren Bleioxyd und Kalium-Platinsulfocyanid zusammenbringt. Die Krystalle sind kleine, aber sehr regelmässige sechsseitige Säulen, löslich in Alkohol, weniger in kaltem Wasser. Durch Auswaschen mit letzterem erhält man sie rein; Umkrystallisiren aus heisser wässeriger Lösung ist nicht zu empfehlen wegen der schnell eintretenden Zersetzung in schwefelsaures Bleioxyd und Schwefelcyanwasserstoffsäure. — Ein basisches Salz von der Zusammensetzung $[PbCyS_2 + Pt(CyS_2)_2 + PbO]$ wird erhalten bei Anwendung von basisch-essigsaurem Bleioxyd; es besitzt eine prachtvoll rothe Farbe und löst sich leicht in verdünnter Salpetersäure und Essigsäure.

Eisenplatinsulfocyanid, $FeCyS_2 + Pt(CyS_2)_2$ (*Platino-tersulphocyanide of iron*), wird erhalten, wenn man eine schwach saure Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul zu einer concentrirten Lösung von Kalium-Platinsulfocyanid setzt. Dasselbe bildet einen schwarzen, in Wasser und Weingeist unlöslichen Niederschlag, welcher sich unter dem Mikroskope als glänzende, sechsseitige Krystalle mit abgerundeten Ecken zu erkennen giebt. Von verdünnten Säuren wird das Salz nicht angegriffen, concentrirte Salpetersäure aber löst dasselbe auf, unter Bildung von Schwefelsäure.

Kalium-Platinsulfocyanid, $KCyS_2 + Pt(CyS_2)_2$ (*Platino-tersulphocyanide of potassium*). Zur Darstellung dieser Verbindung löst man am besten 5 Thle. reines geschmolzenes Schwefelcyankalium in Wasser und setzt nach und nach 4 Thle. trockenes Kalium-Platinchlorid hinzu, wobei man die Temperatur der Lösung etwas unter dem Siede-

punkt erhält. Jedenfalls ist ein geringer Ueberschuss von Schwefelcyankalium zu nehmen, weil sich im anderen Falle jedesmal eine flockige braune Masse ausscheidet, welche das Reinigen des Doppelsalzes sehr erschwert. Aus der heiss filtrirten Flüssigkeit setzt sich alsdann dasselbe beim Erkalten in schönen, carmoisinrothen, regelmässigen, bisweilen sehr ansehnlichen sechsseitigen Tafeln ab. Zur Reinigung von dem gebildeten Chlorkalium müssen die Krystalle in siedendem Alkohol gelöst und die Lösung durch ein Filter filtrirt werden, welches zur Verhinderung des zu raschen Auskrystallisirens von heissem Wasser umgeben ist. Das Salz löst sich in 12 Thln. Wasser von 15° C., in heissem Wasser aber und besonders in siedendem Alkohol ist es bei weitem löslicher; aus einer alkoholischen Lösung krystallisirt dasselbe oft in doppeltsechsseitigen Pyramiden, aus der wässerigen Lösung aber gewöhnlich in sechsseitigen Tafeln. Bei gelindem Erwärmen unter Luftzutritt, entzündet sich die Verbindung und verbrennt mit blauer Flamme; im trockenen Zustande hält sich dieselbe an der Luft unverändert. — Kalilauge verwandelt das rothe Salz in eine rothe gelatinöse Masse; mit Natronkalk erhitzt, findet eine reichliche Ammoniakentwickelung statt; Schwefelwasserstoff schlägt Platinsulfid daraus nieder. Heisse concentrirte Salpetersäure, sowie Chlorgas verwandeln dasselbe in Platinsulfocyanür.

Kupfer-Platinsulfocyanid (*Platino-tersulphocyanide of copper*) entsteht durch Fällung des vorigen Salzes mit schwefelsaurem Kupferoxyd; die anfangs ziegelrothe Farbe des Niederschlags geht beim Kochen in Schwarz über.

Natrium-Platinsulfocyanid (*Platino-tersulphocyanide of sodium*) entsteht durch Fällen der Bleiverbindung mit schwefelsaurem Natron, und krystallisirt aus dem Filtrate leicht in granatrothen Tafeln; löslich in Alkohol und Wasser.

Quecksilber-Platinsulfocyanid, $Hg\,CyS_2 + Pt\,(CyS_2)_2$ (*Subplatino-tersulphocyanide of mercury*), fällt als käsiger orangefarbiger Niederschlag beim Versetzen der Kaliumverbindung mit salpetersaurem Quecksilberoxydul, welcher beim Kochen in Hellgelb übergeht. Ueber Schwefelsäure getrocknet, verträgt die Verbindung eine ziemlich hohe Temperatur; beim Erhitzen im Luftbade schwillt dieselbe zwischen 140° und 150° C. plötzlich zu einer eigenthümlichen, metallischen, baumartig verzweigten Masse an; gleichzeitig entwickelt sich ein Gas, welches sich von selbst entzündet; steigert man die Temperatur bis fast zur Rothgluth, so entweichen Quecksilberdämpfe und Cyangas, zuletzt entzündet sich die Masse und brennt wie Zunder, unter Zurücklassung von metallischem Platin.

Silber-Platinsulfocyanid, $Ag\,CyS_2 + Pt(CyS_2)_2$ (*Platino-tersulphocyanide of silver*); durch Wechselzersetzung des Kaliumsalzes mit salpetersaurem Silberoxyd erhalten. Es bildet einen schweren käsigen, tief orangerothen Niederschlag, welcher, in Wasser gekocht, zu einer zähen, klebrigen Masse zusammenschrumpft, die beim Abkühlen wieder erhärtet. Beim gelinden Erhitzen bläht sich das trockene Salz auf und verbrennt unter Luftzutritt mit blauer Flamme.

In der Löthrohrflamme schmilzt die Verbindung und giebt Kügelchen von Platin und Silber. Frisch gefällt, ist dieselbe löslich in kaltem Ammoniak, zersetzt sich aber beim Erwärmen. Salpetersäure wirkt sehr heftig darauf ein, unter Entwickelung von Stickoxydgas und Bil-

dung von Schwefelsäure, wobei sich gleichzeitig eine gelbe Masse niederschlägt. Kalilauge fällt aus der Lösung der Silberverbindung Platinoxyd und Silberoxyd:

$$Ag\,Cy\,S_2 + Pt(Cy\,S_2)_2 + 3\,KO = 3\,K\,Cy\,S_2 + PtO_2 + AgO.$$

Nach Bucton giebt das Silber-Platinsulfocyanid mit 1 Aeq. Schwefelcyankalium eine krystallisirbare Verbindung, welche sich jedoch beim Behandeln mit einer grösseren Menge Wassers wieder zersetzt, unter Abscheidung von Schwefelcyansilber, während sich in Lösung Kalium-Platinsulfocyanid befindet.

Wasserstoff-Platinsulfocyanid, $H\,Cy\,S_2 + Pt(Cy\,S_2)_2$ (*Hydroplatino-tersulphocyanic acid*). Man erhält diese Verbindung durch Fällen einer heissen, concentrirten Lösung von Blei-Platinsulfocyanid mit Schwefelsäure. Das schöne rothe Filtrat, welches obige Verbindung enthält, zeigt, nach Bucton, alle Eigenschaften einer eigenthümlichen Säure, namentlich eine saure Reaction; sie treibt Kohlensäure aus den kohlensauren Alkalien aus und löst Zink unter Wasserstoffentwickelung auf. Versucht man dieselbe im Wasserbade einzudampfen, so fängt sie sehr bald an, sich zu zersetzen und man behält zuletzt eine amorphe, braune Masse zurück, welche sehr viel Platin enthält. Bei gelindem Erhitzen der Flüssigkeit in einer Retorte destilliren Schwefelcyanwasserstoffsäure und Cyanwasserstoffsäure über. Durch rasches Verdunsten unter der Luftpumpe über Schwefelsäure wird eine verworrene, halbkrystallinische Masse erhalten. *Gr.*

Platinsulfurete. Das Platin vereinigt sich mit Schwefel sowohl auf trockenem als auf nassem Wege. Erhitzt man sehr fein zertheiltes Platin in Schwefelgas, so geht die Vereinigung unter Feuererscheinung vor sich. Es sind zwei, dem Oxydul und Oxyde entsprechende Verbindungen bekannt.

Platinsulfuret.

Formel: PtS. Zur Darstellung dieser Verbindung reibt man Platinsalmiak genau mit Schwefel zusammen, und erhitzt das Gemenge in einer Retorte, bis aller Salmiak und der überschüssige Schwefel ausgetrieben ist. Das zurückbleibende Schwefelplatin ist grau und metallisch, ähnlich dem reinen Metall. Auf nassem Wege erhält man es, nach Berzelius, durch Zersetzung des Platinchlorürs mit einem Sulfhydrat. Nach dem Auswaschen kann es ohne Zersetzung getrocknet werden. Beim Erhitzen an der Luft verbrennt der Schwefel und das Platin bleibt zurück. Das Platinsulfuret ist unveränderlich in Luft und Wasser, von Mineralsäuren kaum in der Hitze angreifbar. Es wirkt, nach Böttger, auf Weingeist an der Luft ähnlich dem Platinmohr, nur viel schwächer.

Platinsulfid.

Platinsulfuret. — Formel: PtS_2. Man löst Platinchlorid in Wasser und lässt die Auflösung tropfenweise in ein Sulfhydrat fallen; oder man zersetzt eine Auflösung von Natrium-Platinchlorid durch Schwefelwasserstoffgas. (Leitet man Schwefelwasserstoffgas in eine gewöhnliche Platinlösung, so bildet sich ein Niederschlag, welcher beim Erhitzen partiell detonirt. Der Niederschlag wird beim Trocknen schwarz. Geschieht das Trocknen an der Luft, so entsteht durch Oxyda-

tion eine beträchtliche Menge von Schwefelsäure, so dass das Filter, auf welchem es liegt, beim schliesslichen Trocknen in der Wärme verkohlt wird. Bei Luftabschluss erhitzt, entlässt es Schwefel und es bleibt Sulfür; bei Luftzutritt geglüht, hinterlässt es metallisches Platin. Man benutzt es zur Darstellung von schwefelsaurem Platinoxyd, in welches es durch Behandlung mit rauchender Salpetersäure verwandelt wird. Alkalische Sulfurete lösen es, frisch gefällt, auf, indem Sulfosalze entstehen; aus der Lösung wird es durch Zusatz einer Säure wieder gefällt. Wird die Lösung von 1 Thl. Platinchlorid in 4 Thln. Weingeist mit 5 Thln. Schwefelkohlenstoff vermischt, und in einer starken Flasche, unter öfterem Umschütteln, längere Zeit stehen gelassen, so gelatinirt die Flüssigkeit von entstandenem Sulfid. Durch Auswaschen der Gallerte mit Weingeist und Auskochen mit Wasser wird dasselbe rein erhalten (Böttger).

Getrocknet ist das Platinsulfid ein dunkelstahlgraues oder braunes, oft zusammenhängendes Pulver, sanft anzufühlen. Durch Schmelzen mit Kalihydrat wird es zersetzt, ebenso durch Chlorgas, wobei sich Chlorschwefel und metallisches Platin bilden. Kalium zersetzt es bei gewöhnlicher Temperatur beim Zusammenkneten, unter heftiger Feuererscheinung. Von den Säuren wirkt nur kochende Salpetersäure darauf ein.

Erhitzt man, nach Persoz, 1 Thl. Platinerz mit 2 Thln. kohlensaurem Natron und 3 Thln. Schwefel bis zum anfangenden Weissglühen, und zieht mit Wasser aus, so bleibt Schwefelplatin in langen, morgenrothen Nadeln, welche indessen nicht weiter untersucht wurden.

Die beiden Verbindungen des Platins mit Schwefel sind Schwefelbasen, doch verbindet sich das Sulfid auch mit elektropositiveren Schwefelbasen, woher es kommt, dass es sich, wiewohl in geringer Menge, in den kaustischen und kohlensauren Alkalien, sowie in den Sulfhydraten und alkalischen Schwefelbasen auflöst. Diese Lösungen sind dunkelbraun, und bei Zusatz einer Säure schlägt sich das Sulfid mit kastanienbrauner Farbe nieder. *Gr.*

Platinwasserstoff[1]) nannte man ein schwarzes, verbrennliches Pulver, welches durch Digestion eines Gemenges von sehr fein zertheiltem Eisen und Platin mit Chlorwasserstoffsäure entsteht; es ist aber, nach Boussingault, eine Legirung von Platin und Eisen. *Gr.*

Platosamin s. Platinbasen.

Plattiren, *plaquer*, *plate*, nennt man das Belegen geringerer Metalle mit dünnen Platten von werthvolleren. Vorzüglich Kupfer, bisweilen auch Messing werden am häufigsten mit Silber, seltener mit Gold oder Platin belegt. Die Adhäsion beider Metalle wird hierbei nur durch Druck und Wärme erzielt. Die weitere Verarbeitung der so dargestellten plattirten Bleche und Drähte findet erst nachträglich statt. Wenn dagegen Eisen mit Messing, Neusilber, silberplattirtem Kupferblech oder Silber überzogen werden soll, so arbeitet man die Form der Gegenstände vollständig in Eisen aus, verzinnt dieses und überzieht dann erst mit den zur Belegung bestimmten Blechen.

1) Silberplattirung auf Kupfer. a) Bleche. Man wählt das

---

[1]) Annal. de Chem. et Phys. [3], T. LIII, p. 441; und Annal. der Physik, Bd. XXXI, S. 542.

reinste und dehnbarste hammergare Kupfer in Platten, gewöhnlich von ungefähr 1 Fuss Länge, $^1/_2$ Fuss Breite und 1 Zoll Dicke aus, feilt die mit Silber zu belegende Seite eben und lässt die Platten einige Male durch Walzen gehen, um sie zu verdichten und von gleichmässiger Stärke zu erhalten, wobei sie ungefähr die doppelte Grösse wie oben angegeben erlangen. Darauf schabt man die Fläche ganz blank und bestreicht sie mit einer concentrirten Lösung von geschmolzenem salpetersaurem Silber, die man rasch wieder abreibt, wodurch eine dünne Versilberung entsteht. Besser ist es, die Versilberung durch Anreiben des Kupfers mit einem gröblich gepulvertem und angefeuchtetem Gemisch von 1 Thl. Chlorsilber mit 3 Thln. Cyankalium zu bewerkstelligen. Diese dünne Silberschicht erleichtert die Adhäsion der aufzulegenden Platte.

Das Silber wird im feinen (nicht legirten) Zustande angewendet. Man giesst, je nach der beabsichtigten Stärke der Plattirung, eine kleine Stange oder Platte in einem eisernen Einguss und walzt diese so gross aus, dass man damit nicht allein das Kupfer bedecken, sondern die Silberplatte mit ihren äussersten Rändern bis auf die Rückseite der Kupferplatte umbiegen kann. Soll das Kupfer auf beiden Seiten überzogen werden, was man die doppelte Plattirung nennt, während nur einseitig überzogenes Blech einfach plattirt heisst, so muss es ganz in Silberblech eingewickelt werden, indem man beide Flächen der Kupfertafel blank schabt, versilbert und mit zwei gleich grossen, vorher auf der dem Kupfer zugewendeten Seite blank geschabten Silberblechen belegt, und diese auf den vier schmalen Seiten der Kupfertafel durch einfachen Falz vereinigt. Auf vollkommene Reinheit der Silber- wie der Kupferbleche ist grosse Sorgfalt zu verwenden und selbst ein blosses Berühren der geschabten Fläche mit den Fingern sorgfältigst zu vermeiden.

Das so vorgerichtete Packet wird nun entweder auf Kohlen, die auf einem Rost im flachen überwölbten Ofen brennen, oder in einer stark geheizten Muffel rasch bis zum schwachen Kirschrothglühen erhitzt. Dabei drückt man die Silberplatte, indem man mit einem krückenähnlichen eisernen Werkzeuge darauf hin und her streicht, fest auf die Kupfertafel, um alle Luft zwischen den Metallen zu entfernen und sie dicht auf einander zu legen. Man zieht das Packet rasch aus dem Feuer, prüft schnell durch einige Hämmerschläge, ob überall innige Berührung stattfindet, was man an dem Klang leicht erkennt, und lässt es so schnell und so heiss als möglich mehrmals durch jedesmal dichter gestellte gusseiserne Walzen laufen. Hierdurch ist die vollkommene Adhäsion beider Metalle bewirkt; man schneidet dann die auf den Seiten umgebogenen Silberränder ab, die nun nicht mehr erforderlich sind, um den Luftzutritt und das Verschieben zu verhindern. Durch ferneres Walzen giebt man den Platten die gewünschte Dünne und Grösse. Dabei müssen sie von Zeit zu Zeit, jedoch nicht öfter als absolut nothwendig, ausgeglüht werden, weil sie sonst zu hart werden und zerreissen würden. Zuletzt beizt man sie in verdünnter Schwefelsäure ab und wäscht sie mit Wasser rein. In neuester Zeit hat man Stahlwalzen von glashartem Stahl verfertigt, dieselben spiegelblank polirt und erhält durch nochmaliges Walzen der plattirten Bleche zwischen diesen, sofort vollkommen spiegelnde Flächen; sonst polirt man mit dem Stahl und Blutstein. Da ein Paar solcher Walzen, welche bis jetzt nur der

Gussfabrik von Krupp in Essen in einer Breite von 18 Zoll darzustellen gelungen sind, 2000 Thaler kosten, so sind nur wenige grosse Fabriken in der Lage, sich derselben zu bedienen; sie schonen aber das Silber weit mehr und liefern eine viel gleichmässigere dichte Oberfläche, was namentlich für Daguerreotypplatten von grosser Bedeutung ist.

Beim Plattiren muss auf Anwendung der richtigen Temperatur genau gehalten werden; ist dieselbe zu niedrig, so erhält man leicht Stellen, an denen sich die Bleche nicht verbunden haben, war die Hitze zu gross, so zieht das Silber in das Kupfer, die Metalle legiren sich und die Fläche hat keine weisse Farbe.

Aus der Beschreibung des Verfahrens geht hervor, dass sich die Dicke der Silberschicht zum Voraus nicht ganz genau, nur annähernd bestimmen lässt. Um jedoch Betrug zu vermeiden, hat man in einigen Ländern das Verhältniss der beiden Metalle gesetzlich bestimmt. So muss z. B. in England das Gewicht des Silbers, welches aufgelegt wird, $^1/_{40}$ von dem des Kupfers betragen. Es ist üblich, die Stärke der Plattirung durch den Bruch zu bezeichnen, welcher das Gewicht des angewandten Silbers im Verhältniss zum Kupfer angiebt, so dass man die nach dem englischen Gesetz verfertigte, eine Plattirung von $^1/_{40}$ nennen würde. Bei dem verschiedenen specifischen Gewichte beider Metalle beträgt aber, selbst wenn man von der unvermeidlichen Ungenauigkeit des Verfahrens absieht, die Dicke der Silberschicht, nicht $^1/_{40}$ von der Dicke des Kupfers, sondern etwa nur $^1/_{47}$ bei Plattirungen von

$^1/_{30}$ — $^1/_{20}$ — $^1/_{12}$ — $^1/_{10}$ ungefähr nur
$^1/_{35}$ — $^1/_{24}$ — $^1/_{14}$ — $^1/_{12}$ der Dicke des Kupfers.

Ferner ist zu beachten, dass bei doppelter Plattirung, wo beide Seiten des Kupferbleches belegt sind, der Silberüberzug auf jeder Seite nur die halbe Stärke wie bei einfacher Plattirung erhält, so dass bei doppelter Plattirung von $^1/_{20}$ die Dicke der Silberschicht an jeder Stelle nur $^1/_{47}$ von der des Kupfers betragen kann.

b) Draht. Die Verfertigung von plattirtem Draht geschieht auf die Weise, dass man über eine blank abgeschabte, durch Anreiben versilberte kalte Kupferstange einen genau gearbeiteten, glühend gemachten Cylinder von feinem Silber steckt, der sich beim Erkalten ganz fest an das Kupfer anlegt und wenigstens $^1/_{30}$ des Kupfergewichtes besitzen soll. Der Kupfercylinder hat etwa 18 Zoll Länge und 1 Zoll Dicke. Einige Zoll von jedem Ende entfernt, ist eine schmale Furche darauf angebracht. Der Silbercylinder ist etwa 2 Zoll kürzer und wird mit seinen Enden fest in die schmalen Furchen auf der Kupferstange hineingearbeitet, so dass er luftdicht schliesst, damit beim Glühen keine Oxydation der Kupferoberfläche, die sich mit dem Silber verbinden soll, eintreten kann. Man erhitzt nun die vereinigten Metalle zum Glühen und lässt sie durch Walzen mit runden Einschnitten, wie solche in Draht- und Rundeisenwalzwerken üblich sind, zusammenpressen. Das weitere Ausziehen geschieht ähnlich wie das Ziehen von Kupferdraht, wobei man ihn mit Querschnitten von beliebiger Form, halbrund, platt, viereckig, façonnirt, versehen kann.

Ganz dünn mit Silber belegter Kupferdraht wird auch verfertigt, indem man zunächst eine Kupferstange mehrmals durch das Zieheisen gehen lässt, um sie möglichst rund und von gleichem Durchmesser zu erhalten. Darauf schabt man sie ganz blank und macht sie etwas rauh, indem man eine feine Feile in geraden Zügen der Länge nach darüber

herführt. Mit Hülfe einer Zange aus Fischbein breitet man Blattsilber in Blättchen von 3 — 4 Zoll Quadrat, von denen jedes etwa $^1/_{16}$ Loth wiegt, auf einer blanken Kupfertafel aus und rollt die warm gemachte Stange darüber hin, wobei das Blattsilber leicht anhaftet. Durch Auflegen mehrerer solcher Silberblättchen kann man die Silberschicht beliebig verstärken. Beide Enden der Stange bleiben frei von Silber. Diese versilberte Stange umwickelt man möglichst dicht mit Schnur und erhitzt sie nicht ganz bis zum Glühen. Die verbrannten, zum Theil noch anhängenden Reste der Schnur werden schnell abgefegt und das Silber rasch auf der noch heissen Stange mit einem Polirsteine kräftig festgedrückt. Findet man, dass sich noch Luft zwischen dem Silber und Kupfer befindet, so durchschneidet man ersteres mit einem feinen Messer, um der Luft einen Ausweg zu gestatten, und reibt fest mit dem Polirsteine, der halbrund und in der Mitte eines längeren Griffes befestigt ist, so dass man ihn in beiden Händen und auf der Stange hin und herführen kann. Die versilberten Stangen werden in Wasser vollends abgekühlt, mit Wachs bestrichen und in Zieheisen, die sehr wenig verschiedene Löcher haben, allmälig zu der gewünschten Feinheit ausgezogen. Es wird nöthig, durch Erhitzen das Kupfer wieder geschmeidiger zu machen, wenn es bereits stark ausgezogen worden ist. Dies geschieht durch Aufwickeln des bereits feinen Drahtes auf ein cylindrisch gebogenes Kupferblech, in welchem man dann solange feine Holzspähne verbrennt, bis es bei der Berührung mit dem nassen Finger zischt.

Goldplattirter Kupferdraht, unechter Golddraht, wird angefertigt, indem man eine Kupferstange auf die zuletzt beschriebene Art mit Blattsilber belegt und dann auf gleiche Weise mit Blattgold überzieht. Die Farbe des Drahtes wird dadurch schöner und er erscheint nicht so leicht unansehnlich, wenn beim Gebrauch auch an einigen Stellen das Gold abgerieben ist.

Echter Golddraht wird durch Ueberziehen von feinen Silberstangen mit Fabrikgold, d. h. mit Goldblättchen, von denen 4 Stück bei einer Grösse von 3 — 4 Zoll im Quadrat $^1/_4$ Loth wiegen, dargestellt unter Beobachtung der vorher beschriebenen Vorsichtsmaassregeln. Durch Auflegen von drei, fünf und mehr Blättchen Fabrikgold erhält man beliebig starke Vergoldung.

Man verfertigt noch eine Sorte unechten Golddrahtes, wozu gar kein Gold verwendet wird, die aber eine sehr schöne Goldfarbe hat. Leider läuft diese Sorte sehr leicht an und wird unscheinbar. Das Verfahren ist folgendes: Zwei Fuss lange, einen Zoll dicke Kupferstangen werden in gusseiserne Cylinder, deren Endscheiben durchlöchert sind, parallel mit der Axe eingesteckt und etwas granulirtes Zink in den Cylinder geworfen. Beim Erhitzen des in horizontaler Rotation erhaltenen Apparates verflüchtigt sich das Zink und verbindet sich oberflächlich mit dem Kupfer zu einer sehr schön goldgelben Legirung. Durch Ziehen werden die Stangen in Draht verwandelt.

2) Goldplattirung. Es wird selten Kupfer mit Gold plattirt, wobei man übrigens genau wie bei dem Silber verfährt. Häufiger noch überzieht man Silber mit Gold, genau nach derselben Methode, um daraus Bijouteriegegenstände anzufertigen, z. B. Tabacksdosen und namentlich Damenschmuck, besonders den mit unechten Edelsteinen verzierten.

3) Platinplattirung. Bromeis giebt hierfür folgendes wohlbewährtes Verfahren an. Eine mehrere Linien dicke Platte von geschmeidigem Kupfer wird auf der oberen Fläche eben gefeilt, geglüht, mit verdünnter Schwefelsäure abgebeizt, mit weissem Sand gescheuert, mit Wasser gut abgespühlt, auf nasses Löschpapier gelegt, bis man vorher zu feinem Pulver zerriebenen Platinschwamm zur Hand hat, um ihn mit Hülfe eines kleinen Siebes gleichmässig auf der noch feuchten Kupferplatte zu verbreiten. Sobald die Feuchtigkeit verdunstet ist, bedeckt man den Platinschwamm mit zwei bis fünf Platinfolien von der Grösse der Kupferplatte, die letzte Folie muss grösser seyn, damit man sie auf die Seitenfläche der Kupferplatte andrücken kann. Das Ganze wird mit einem schwach oxydirten dünnen Kupferblech bedeckt, welches man um die Kupferplatte falzt. Das so vorgerichtete Packet lässt man einige Male die Walzen unter schwachem Druck passiren, erhitzt es zum Rothglühen auf einer Eisenplatte oder in einer Muffel und lässt es schnell durch das Walzenwerk gehen. Nun entfernt man das äussere Kupferblech und walzt das platinirte Kupfer zu der erforderlichen Dünne unter zeitweiligem Ausglühen aus.

Noch leichter wird die Operation ausgeführt, wenn man die gut gereinigte Kupferoberfläche durch Anreiben mit einem Gemenge aus 1 Thl. Chlorsilber, mit 2 Thln. Weinstein, 1 Thl. Kochsalz und 1 Thl. Kreide, welches man anfeuchtet, gut versilbert, die Fläche mit destillirtem Wasser sorgfältigst abspült und in geneigter Lage unter Anwendung schwacher Erwärmung trocknet. Die versilberte Kupferplatte wird genau auf dieselbe Weise platinirt, wie oben beschrieben wurde. Bromeis giebt an, dass eine Platinschicht von nur $^1/_{3000}$ Zoll Stärke, bei sorgfältiger Ausführung der Arbeit, das unterliegende Metall gegen den Angriff der stärksten Säuren schütze, dass man aber für den Gebrauch zweckmässiger stärker plattire.

4) Plattirung von Eisen. Um ein schöneres Aussehen, Festigkeit und zugleich Billigkeit der Gegenstände zu erzielen, verfertigt man mancherlei Verzierungen, z. B. Steigbügel, Pferdegebisse, Thürgriffe, Ringe, Schnallen u. s. w. aus Eisen und belegt es mit dünnen Platten von Silber, silberplattirtem Kupfer, Neusilber, Messing, Tomback. Man beginnt mit vollständiger Ausarbeitung des Kernes, d. h. des inneren aus Eisen bestehenden Körpers, indem man ihn aus der Hand oder in Gesenken schmiedet, oder im Fallwerke stampft, befeilt und in schwacher Salmiaklösung während einiger Stunden abbeizt. Die so gereinigten Kerne werden durch Eintauchen in eine geschmolzene, stark erhitzte, bleihaltige Zinnlegirung dünn und gleichmässig verzinnt.

Den Blechen, womit der Kern belegt werden soll, und die aus mehreren Stücken bestehen müssen, wenn der Kern auf allen Seiten überzogen werden soll, giebt man genau die erforderliche Form, indem man sie auf den Kern legt, mit einem dicken Stück Blei bedeckt, und auf dieses schlägt, bis die Bleche überall genau an den Kern angedrückt sind; oder man giesst auch wohl auf den Kern vor dem Verzinnen eine dickere Schicht Zinn, die nach dem Erkalten abgenommen wird und als vertiefter Stempel dient, mit dem man das Blech auf den Kern andrückt, oder man ertheilt den Blechen die Façon in eisernen Gesenken mit bleiernem Oberstempel. Daranf beschneidet man die geformten Bleche an den Rändern in passender Weise, so dass die

Fugen ganau passen, bestreicht sie innen mit etwas Terpentin, bindet sie mit Eisendraht fest auf die Kerne und erhitzt im Kohlenfeuer bis zum Schmelzen des Zinnes, wodurch eine allseitige feste Löthung entsteht. Durch Abbeizen und Bearbeitung mit dem Polirstahl oder Blutstein wird die Vollendung gegeben.

5) Plattirung des Bleies mit Zinn. In neuerer Zeit finden mit Zinn überzogene Bleiplatten ausgedehnte Anwendung, theils statt der früher üblichen dünnen Bleiplatten, zur Verpackung von solchen Stoffen, die auf das Blei einwirken und es zerfressen, wodurch schädliche Beimengungen von Blei zu den verpackten Substanzen stattfindet, theils statt des Stanniols, der zu mancherlei Zwecken, als Auskleidung von Thee- oder Tabackskasten u. s. w. Anwendung findet, wo er durch Blei nicht ersetzbar ist, indem man gerade den Silberglanz des Zinnes verlangt, während Blei an der Luft alsbald anläuft. Ferner verfertigt man sehr brillante Zimmertapeten aus den zinnplattirten Bleiplatten.

Die Fabrikation derselben ist höchst einfach. Zinn wie Blei in dünnen Tafeln oder dicken Blechen werden beide, blank geschabt, aufeinander gelegt. Wenn doppelte Plattirung verlangt wird, packt man die auf beiden Seiten geschabte Bleiplatte zwischen zwei geschabte Zinnplatten und lässt sie glatte Walzenpaare passiren, bis die gewünschte Stärke erreicht ist.

Das Eintauchen von verzinntem Eisen in geschmolzenes Kupfer oder Messing, so wie das Verzinnen des Bleies, des Eisens u. s. w. mit schmelzendem Zinn, die Zusammenschweissung von Eisen und Stahl, um die Metalle an der Oberfläche mit einem anderen zu überziehen, werden ebensowenig wie die galvanische und Feuer-Versilberung-Vergoldung u. s. w. zu den Operationen des Plattirens gerechnet, wenn sie auch häufig die Stelle derselben vertreten. *V.*

Pleonast, eine besondere Art des Spinell (s. d.).

Plinian hat Breithaupt ein am St. Gotthardt, zu Ehrenfriedersdorf und Zinnwald vorkommendes Mineral genannt, dessen Zusammensetzung, nach Plattner, zwar vollkommen identisch mit der des Arsenikkieses ist, dessen Krystallform aber — obgleich ebenfalls rhombisch — erheblich von der des letzteren abweicht. Nach G. Rose beruht diese Abweichung nur auf einer verzerrten Gestalt. Jedoch ist wohl zu berücksichtigen, dass es auch andere Beispiele giebt, in welcher eine und dieselbe chemische Substanz in zwei von einander wesentlich verschiedenen Krystallformen ein und desselben Systems auftritt, so z. B. die Titansäure als Anatas und Rutil, das Mangansuperoxyd als Pyrolusit und Polianit. *Th. S.*

Plumbagin ist der Name eines von Dulong d'Astafort[1]) in der Wurzel von *Plumbago europaea* entdeckten krystallisirbaren Stoffes. Man erhält denselben auf folgende Art. Die Wurzelrinde wird mit Aether extrahirt, dem Auszuge Wasser zugesetzt und der Aether abdestillirt. Sobald dies geschehen ist, erhitzt man die rückständige Flüssigkeit zum Kochen und giesst sie heiss von der ausgeschiedenen schwarzen, fettigen Masse ab. Beim Erkalten scheidet sich

---

[1]) Journ. de pharm. 1828, Bd. XIV, S. 441 u. Repert. f. d. Pharm. Bd. XXXII, S. 296.

das Plumbagin aus. Mit der darüber stehenden Flüssigkeit wird jene Masse nochmals bei Siedhitze ausgezogen, und dies so lange fortgesetzt, bis sich kein Plumbagin aus der erkaltenden Lösung mehr abscheidet. Man löst es nun in Alkohol oder Aether und überlässt die Lösung der freiwilligen Verdunstung, wobei es sich in mikroskopischen Pyramiden oder dünnen Prismen absetzt.

Das Plumbagin ist hellgelb oder orangegelb, schmeckt anfangs süsslich, hernach aber scharf und brennend. In gelinder Wärme schmilzt es und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. In stärkerer Hitze wird es theilweise sublimirt, theilweise zerstört. Es enthält keinen Stickstoff. Kaltes Wasser wird davon, ohne viel zu lösen, gelb gefärbt; heisses Wasser löst mehr davon und lässt den grössten Theil beim Erkalten wieder fallen. In Alkohol und Aether ist es leicht löslich. Sämmtliche Lösungen zeigen keine Wirkung auf Pflanzenfarben. Von concentrirten Säuren wird das Plumbagin gelöst und durch Wasser zum Theil wieder ausgefällt. Alkalien lösen es leicht mit rother Farbe, die durch Säuren in Gelb übergeht. Es ist so empfindlich gegen Basen, dass es nicht nur von Thonerdehydrat geröthet wird, sondern auch in basisch essigsaurem Bleioxyd nach einiger Zeit einen carmoisinrothen Niederschlag bildet. *Wp.*

Plumbago, i. e. Graphit.

Pluran, von Platin und Ural, nannte Osann ein von ihm in den Uralschen Platinerzen entdecktes neues Metall, dessen Existenz er jedoch nachher selbst in Abrede stellte. *Wp.*

Plutonium, eine von Clarcke für das Barium vorgeschlagene, aber nicht in Gebrauch gekommene Benennung. *Wp.*

Pneumatische Wanne s. Wanne.

Poleyöl wird durch Destillation mit Wasser aus dem blühenden Kraute von *Mentha pulegium* gewonnen und hat, nach Kane, die Zusammensetzung des Camphors, nämlich $C_{10}H_8O$. Es ist gelblich, von durchdringendem Geruch. Sein specif. Gewicht variirt von 0,9271 bis 0,939. Es siedet zwischen + 182 und 185° C. und hinterlässt bei der Rectification etwas feste Substanz. *Wp.*

Polianit. Das in der Natur vorkommende Mangansuperoxyd MnO_2 tritt in zwei physisch verschiedenen Zuständen auf, als Pyrolusit (s. Braunstein) und Polianit. Beide Species — von denen wir die letztere einer Entdeckung Breithaupt's verdanken — besitzen rhombische Krystallformen, jedoch mit verschiedenen, nicht auf einander reducirbaren Axenverhältnissen. Ferner weichen dieselben in anderen äusseren Charakteren folgendermaassen von einander ab.

	Pyrolusit.	Polianit
Spaltbarkeit	prismatisch, brachydiagonal und makrodiagonal	brachydiagonal
Härte	zwischen Gyps und Kalkspath	zwischen Orthoklas und Quarz
Specif. Gewicht	4,7 — 5,0	6,5 — 7,0
Farbe	dunkel stahlgrau bis licht eisenschwarz	licht stahlgrau.

Der Polianit findet sich zu Platten in Böhmen und zu Schneeberg und Johanngeorgenstadt in Sachsen; an letzteren beiden Orten zugleich mit Pyrolusit. Auch giebt es Pseudomorphosen von Pyrolusit nach Polianit. *Th. S.*

Polien s. Ueberschwefelcyanwasserstoffsäure.

Polin ist der von Osann vorgeschlagene Name für ein in den Uralschen Platinerzen vorkommendes Metall, dessen Existenz übrigens noch der Bestätigung bedarf. *Wp.*

Polindenoxyd, syn. mit Imasatin. Siehe d. Bd. IV, S. 127.

Polirroth s. Pariserroth.

Polirschiefer (Saugschiefer, Klebschiefer) ist ein dünnschiefriges, poröses, feinerdiges Gestein von meist gelblich-weisser oder doch lichter Farbe. Das Charakteristische dieses Schiefers ist, dass er, wie wir durch Ehrenberg's Entdeckung wissen, ganz oder grösstentheils aus Kieselpanzern von Infusorien (*Galionella*, *Navicula*, *Bacillaria*, *Synedra*, *Podosphenia*) besteht. Der Polirschiefer von Kutschlin bei Bilin in Böhmen enthält etwa 60 Proc. Kieselerde, 24 Proc. Thonerde, 1 Proc. Eisenoxyd (etwas manganhaltig), 14 Proc. Wasser und 1 Proc. thierische Substanz. An einigen Stellen zeigt sich derselbe in eine halbopalartige Masse umgewandelt. *Th. S.*

Pollenin nannte John denjenigen Bestandtheil des Pollens oder Samenstaubes der Pflanzen, welcher nach successiver Behandlung des letzteren mit Wasser, Alkohol und Kalilauge zurückbleibt. Er wendete zu seinen Versuchen den bekannten Bärlappsamen, von *Lycopodium clavatum*, das sogenannte Hexenmehl oder Blitzpulver an, welches sich durch die Lebhaftigkeit, mit welcher es verbrennt, auszeichnet. Die obigen Auflösungsmittel nahmen daraus nach einander Zucker, Extract und fettes Oel auf und hinterliessen 89,5 Proc. Pollenin, welches die ursprüngliche gelbe Farbe des Pollens, seine Pulverform und Brennbarkeit vollkommen beibehalten hatte.

Im feuchten Zustande aufbewahrt, fault das Pollenin mit übelriechender Ammoniakentwickelung. Zuletzt riecht es nach faulem Käse. Salpetersäure bildet daraus Aepfelsäure, Oxalsäure, bittere Substanz und Fett.

Das Pollenin der Datteln ist, nach Fourcroy, in Salzsäure etwas löslich und wird daraus durch Alkalien mit gelber Farbe wieder gefällt. Beim Kochen mit concentrirter Kalilauge entwickelt es Ammoniak. Von Aether und Terpentinöl wird es nicht aufgelöst.

Braconnot fand das aus dem Samenstaube von *Typha latifolia* durch Behandlung mit Wasser, Alkohol und Aether dargestellte Pollenin in seinen Eigenschaften von dem obigen abweichend. Es löst sich ohne Zersetzung in concentrirten Säuren, in Essigsäure erst beim Erhitzen, und wurde durch Wasser wieder ausgefällt. Der so erhaltene Niederschlag löste sich in Alkalien und liess sich daraus durch Säuren wieder abscheiden. Beim Kochen der alkalischen Lösung trat eine Zersetzung ein, denn durch Säuren wurde nachher nichts mehr ausgefällt.

Macaire-Prinsep hat das Pollenin der Cedern analysirt, vergleichsweise mit dem aus Lycopodium. Er fand:

	Cedernpollenin	Lycopodium-Pollenin.
C	40,0	50,2
H	11,7	8,6
O	48,3	39,2
	100,0	98,0

Hiernach würde das Pollenin nicht nur keinen Stickstoff enthalten, wie sich aus der Ammoniakentwickelung beim Faulen desselben schliessen lässt, sondern es ergiebt sich auch eine sehr grosse Differenz in der Zusammensetzung des Pollenins aus verschiedenen Pflanzen, die es wahrscheinlich macht, dass dasselbe keine einfache organische Substanz ist. Dies wird auch durch die mikroskopischen Untersuchungen von Fritzsche[1]) bestätigt, woraus man abnehmen kann, dass das Pollenin als ein aus mehreren, in den gewöhnlichen Reagentien unlöslichen und untrennbaren Substanzen bestehendes Organ zu betrachten ist. Er fand nämlich, dass der Pollen verschiedener Pflanzen aus einem bis drei Häutchen besteht, welche eine innerhalb befindliche Masse einschliessen. Das äusserste Häutchen färbt sich mit Jod braun und wird von Reagentien, selbst von concentrirter Schwefelsäure wenig angegriffen; das innere wird von Jod nicht gefärbt. Der Inhalt dieser Häute besteht aus einem halbflüssigen Schleim, der in Wasser aufquillt, von Säuren coagulirt wird und sich mit Jod braun färbt, aus einem ölartigen Körper, der durch den Schleim vertheilt ist, aus kleinen Stärkekörnern, die von Jod gebläut werden. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerreissen die Häutchen, beim Kochen mit Wasser, Alkohol und Aether wird aber der Pollen nur insofern verändert, als die beiden letzteren aus den Häuten etwas Fett ausziehen. Kochende Kalilauge scheint zwar den Inhalt des Pollens aufzulösen, allein beim Trocknen des ungelösten Rückstandes findet es sich, dass er nur gequollen war und zum grössten Theile noch darin ist.

Wp.

Pollux und Kastor hat Breithaupt zwei Mineralien genannt, welche, begleitet von Quarz, in Drusenräumen eines Granites von Elba vorkommen. Beide haben etwas Quarzähnliches (der Pollux gleicht einem durchsichtigen farblosen Hyalith), und können daher leicht mit jenem sie begleitenden, undeutlich krystallisirten (zerfressenen) Quarz verwechselt werden. Trotz ihrer Aehnlichkeit im Aeusseren sind sie wesentlich verschieden zusammengesetzt. Der Pollux besteht, nach Plattner's Untersuchung, aus: 46,200 Kieselerde, 16,394 Thonerde, 0,862 Eisenoxyd, 16,506 Kali, 10,470 Natron, 2,321 Wasser. Der bei dieser Analyse — zu welcher, wegen der Seltenheit dieses Minerals, nur eine geringe Menge angewendet werden konnte — stattgefundene beträchtliche Verlust von 7,247 Proc. macht es unmöglich, aus dem Ergebniss eine chemische Formel abzuleiten. Den Kastor fand Plattner dagegen zusammengesetzt aus: 78,7 Kieselerde, 18,6 Thonerde und 2,7 Lithion, entsprechend der Formel $LiO . 3 SiO_3 + 2(Al_2O_3 . 3 SiO_3)$. Dies erinnert an den Petalith (s. d.), welcher $= 3 LiO . 2 SiO_3 + 4(Al_2O_3 . 3 SiO_3)$. In der That haben beide

---

gend. Annal. Bd. XXXII, Nro. 31. S. 481.

Species, wie G. Rose gezeigt hat, auch eine ganz ähnliche Spaltbarkeit. Es ist das Atomen-Verhältniss $LiO : Al_2O_3 : SiO_3$:

$$\text{beim Kastor} = 1 : 2 : 9$$
$$= 2 : 4 : 18$$
$$\text{beim Petalit} = 3 : 4 : 18.$$

Kastor und Petalit sind also homöomorphe Species, deren Homöomorphie durch das zweite Gesetz des polymeren Isomorphismus bedingt wird. — Merkwürdig ist das Nebeneinander-Vorkommen zweier Silicate von so verschiedener Sättigungsstufe wie Kastor und Pollux. Während der erstere als ein mit Kieselerde übersättigtes Silicat auftritt, scheint der letztere — so weit sich aus den obigen Daten darüber urtheilen lässt — eine Verbindung von basischer Natur zu seyn. Nimmt man das Mittel aus der chemischen Zusammensetzung beider Mineralien, so erhält man etwa 63 Proc. Kieselerde, 18 Proc. Thonerde, 16 Proc. Alkali und 2 Proc. Wasser, was an die Zusammensetzung eines gewöhnlichen Feldspathes erinnert. Sowohl dieser Umstand, als die eigenthümliche äussere Erscheinung beider Species — in ungestalteten, vielfach eingeschnittenen, zackigen und ausgenagten Partien — kann uns auf die Idee leiten, dass wir es hier vielleicht mit zwei Zersetzungs-Producten, in Gestalt eines sauren und eines basischen Salzes, zu thun haben. Doch ist es auch möglich, dass das Lithion — welches dazu geneigt scheint, sich mit grösseren Kieselerdemengen zu verbinden — eine solche ungleichmässige Vertheilung der Kieselerde veranlasst hat. Im Pollux fand Plattner nur eine Spur von Lithion. — Kastor und Pollux sind von gleicher Härte, etwas härter als Orthoklas. Das specif. Gew. des ersteren ist = 2,4, das des letzteren fast = 2,9. *Th. S.*

Polyadelphit. Dies von Thomson benannte und untersuchte Mineral dürfte wohl nichts als ein Granat seyn. Dass es Thomson nicht sogleich dafür erkannte, hat seinen Grund in dem beträchtlichen Eisengehalte des Minerals, der anfangs als Oxydul in Rechnung gebracht wurde. Spätere Analysen von Weber und Baumann ergaben einen Eisenoxydgehalt von 28,55 — 28,73 Proc., wodurch der Polyadelphit den Eisen-Kalkgranaten beizuzählen seyn würde. *Th. S.*

Polyargit (von πολύς, viel, und ἄργιλλος, Thon, in Bezug auf seinen hohen Thonerdegehalt) nannte Svanberg ein Mineral, welches hinsichtlich seiner chemischen Constitution mit Amphodelith, Rosit und Nephelin nahe verwandt ist, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht.

	1, a.	1, b.	2, a.	2, b.	3.
Kieselerde	44,55	45,80	45,12	44,13	44,90
Thonerde	35,91	35,45	35,64	35,12	34,51
Eisenoxydul	0,06	1,70	0,13	0,86	0,62
Manganoxydul	—	—	0,27	Spur	0,19
Kalkerde	15,02	10,15	5,88	5,55	3,59
Talkerde	4,08	5,05	0,26	1,43	2,45
Natron	—	—	0,67	—	—
Kali	—	—	6,93	6,73	6,63
Wasser	0,60	1,85	4,92	5,29	6,53
	100,22	100,00	99,82	99,11	99,42

	4, a.	4, b.	4, c.	4, d.	4, e.
Kieselerde	44,03	45,15	45,55	44,07	44,59
Thonerde	33,28	32,70	32,00	33,12	32,14
Eisenoxyd	0,65	0,67	1,41	0,57	0,86
Kalkerde	1,77	0,34	Spur	0,26	0,28
Talkerde	—	—	—	Spur	—
Natron	15,44	15,48	16,09	15,70	15,67
Kali	4,94	5,88	5,02	5,69	5,10
Wasser	0,21	0,63	0,78	0,90	2,05
	100,32	100,85	100,85	100,31	100,69

(1, a) Amphodelith von Tunaberg, nach Svanberg; (1, b) Amphodelith von Lojo in Finnland, nach Nordenskjöld.

(2, a) Polyargit von Tunaberg (Tunabergs Kupfergrube), nach A. Erdmann; (2, b) Polyargit von Tunaberg (Kärr-Grube), nach Svanberg.

(3) Rosit von Åker, nach Svanberg.

(4, a) Nephelin vom Vesuv, nach Scheerer; (4, b) Grüner Eläolith von Fredriksvärn, nach demselben; (4, c) Brauner Eläolith von ebendaher, nach demselben; (4, d) Weisser Eläolith von Miask, nach demselben; (4, e) Brauner Eläolith von Brevig, nach demselben.

Die entsprechenden Sauerstoff-Proportionen dieser Analysen sind:

	SiO_3	R_2O_3	RO	$\dot{H}O$
(1, a) =	23,13 :	16,65 :	5,93 :	0,52
(1, b) =	23,78 :	16,65 :	5,30 :	1,64
(2, a) =	23,46 :	16,75 :	3,14 :	4,37
(2, b) =	22,92 :	16,50 :	3,49 :	4,70
(3) =	23,31 :	16,22 :	3,27 :	5,81
(4, a) =	22,86 :	15,84 :	5,39 :	0,09
(4, b) =	23,44 :	15,57 :	5,16 :	0,56
(4, c) =	23,65 :	15,38 :	5,06 :	0,69
(4, d) =	22,88 :	15,66 :	5,06 :	0,80
(4, e) =	23,15 :	15,36 :	4,96 :	1,82.

Betrachtet man das in diesen Mineralien in sehr verschiedener Menge auftretende Wasser als basisches, setzt man also $3\dot{H}O = RO$, so verändern sich jene Sauerstoff-Verhältnisse zu:

	SiO_3	R_2O_3	(RO)
(1, a) =	23,13 :	16,65 :	6,10
(1, b) =	23,78 :	16,65 :	5,85
(2, a) =	23,46 :	16,75 :	4,60
(2, b) =	22,92 :	16,50 :	5,06
(3) =	23,31 :	16,22 :	5,21
(4, a) =	22,86 :	15,84 :	5,45
(4, b) =	23,44 :	15,57 :	5,35
(4, c) =	23,65 :	15,38 :	5,29
(4, d) =	22,88 :	15,66 :	5,33
(4, e) =	23,15 :	15,36 :	5,57.

Dieselben nähern sich der Proportion

24,00 : 16,00 : 5,33

und zwar um so mehr, wenn man in Betracht zieht, dass der Thonerdegehalt bei den Analysen (1, a) bis (3) wohl stets etwas zu hoch

angegeben seyn dürfte, indem es nicht möglich war, Talkerde und Kalkerde nach älteren Methoden vollständig von der Thonerde zu scheiden. Jene Proportion ist, mit einfacheren Zahlen ausgedrückt, $= 6 : 4 : {}^4/_3$, entspricht also der Atomen-Proportion $SiO_3 : R_2O_3 : (RO) = 6 : 4 : 4 = 3 : 2 : 2$, und führt daher zur bekannten Nephelin-Formel:

$$2(RO) \cdot SiO_3 + 2(R_2O_3 \cdot SiO_3).$$

Der chemische Unterschied zwischen den hier in Rede stehenden Mineralien besteht sonach nur in der verschiedenen Zusammensetzung des Gliedes (RO). Dasselbe enthält, ausser einer variablen Wassermenge,

im Amphodelith: hauptsächlich CaO und MgO;
im Polyargit: hauptsächlich CaO und KO
im Rosit: hauptsächlich CaO, MgO und KO
im Nephelin: hauptsächlich NaO und KO

Dieses verschiedene Auftreten der Basen CaO, MgO, KO und NaO im Gliede (RO) hat hier keine Isomorphie oder Homöomorphie zur Folge, indem uns über die Krystallform der gedachten Species Folgendes bekannt ist.

Amphodelit hat eine triklinoëdrische Form und zwei Blätterdurchgänge, sehr ähnlich dem Anorthit, dessen chemische Formel $= 3RO \cdot SiO_3 + 3(R_2O_3 \cdot SiO_3)$. Man sehe den Artikel Oligoklas, Bd. V, S. 678.

Polyargit und Rosit, welche wohl zu einer Species zu vereinigen seyn dürften, hat man bisher nie in deutlichen Krystallen beobachtet. Beide besitzen nur einen deutlichen Blätterdurchgang.

Nephelin (Eläolith) krystallisirt hexagonal, und ist spaltbar nach der Basis und den Flächen des hexagonalen Prismas, doch nicht besonders deutlich.

Polyargit und Rosit haben ein specif. Gew. von 2,72 — 2,76 und sind beide meist von rosenrother Farbe. Die einzige merkliche Verschiedenheit in ihrem äusseren Charakter besteht in einem verschiedenen Härtegrade. Während der Polyargit die Härte des Flussspaths besitzt, ist der Rosit weniger hart als Kalkspath, was wohl eine Folge seines grösseren Wasser- und Magnesia-Gehaltes seyn dürfte. Amphodelith (ebenfalls oft von rosenrother bis Pfirsichblüth-Farbe) und Nephelin, welche von diesen Mineralien den geringsten Wassergehalt zeigen, haben Feldspath-Härte.

In einem Marmorlager bei Baldursta in Schweden kommen Polyargit und Rosit, in der Tunabergs-Grube Polyargit und Amphodelith zusammen vor. Letzteres Mineral findet sich zu Lojo in Finnland in Gesellschaft mit Lepolith und Linseit $= 3(RO) \cdot SiO_3 + 2(R_2O_3 \cdot SiO_3)$. Man sehe Oligoklas, Bd. V, S. 681. *Th. S.*

Polybasit (Breithaupt's Eugenglanz). Nach den Analysen von H. Rose kann die chemische Zusammensetzung dieses Minerals ausgedrückt werden durch $9(AgS, Cu_2S) \cdot (SbS_3, AsS_3)$. Der Silbergehalt des Polybasit wechselt zwischen 64 und 72 Proc. Wegen seiner eisenschwarzen Farbe und seiner Krystallform in hexagonalen Tafeln ist er dem Eisenglanze ähnlich. Findet sich namentlich auf einigen Freiberger Gruben sehr schön. Ein dem Polybasit verwandtes

Silbererz ist das Sprödglaserz (s. d.), Breithaupt's Melanglanz. *Th. S.*

Polychrestsalz, Glaser's ältere Benennung des neutralen schwefelsauren Kalis. Seignette's Polychrestsalz ist der *Tartarus natronatus* oder das *Natro-Kali tartaricum* der Officinen. S. d. Art. Weinsaures Natron-Kali. *Wp.*

Polychroit s. Safrangelb.

Polychrom s. Enellochrom und Schillerstoff.

Polychromsäure, syn. mit Aloetinsäure s. Aloe Suppl. S. 133.

Polygalasäure nennt Quevenne [1]) einen eigenthümlichen Stoff, der wahrscheinlich den wirksamen Bestandtheil der Senegawurzel, von *Polygala senega*, ausmacht, und schon früher von Gehlen, Dulong, Feneulle und Trommsdorff in mehr oder minder reinem Zustande daraus dargestellt, von Peschier auch in der Wurzel von *Polygala Chamaebuxus* aufgefunden und Senegin genannt wurde. Zusammensetzung $= C_{11} H_{18} O_{11}$.

Man erhält die Polygalasäure, nach Quevenne, auf folgende Art: die Wurzel wird mit Wasser ausgekocht und das Decoct mit essigsaurem Blei versetzt. Die von dem entstandenen Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit befreit man durch Schwefelwasserstoff von überschüssigem Blei, filtrirt und dampft sie zur Extractconsistenz ab. Der Extract wird mit Alkohol behandelt, welcher Gummi und ein Kalkerdesalz hinterlässt, von der Auflösung der Alkohol abdestillirt und der alsdann bleibende Rückstand mit Aether von einer braunen, bitteren Substanz befreit. Was der Aether nicht aufnimmt, sieht gelb aus. Man löst es in Wasser und versetzt mit basisch-essigsaurem Blei. Der dadurch entstandene Niederschlag wird mit Wasser gewaschen, dann in warmem Wasser vertheilt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit scheidet nochmals beim Erwärmen etwas Schwefelblei ab. Sie wird zur Trockne abgedampft und der Rückstand mit heissem Alkohol ausgezogen, bei dessen Erkalten die Polygalasäure sich als weisses Pulver abscheidet. Bei längerem Stehen des Alkohols erhält man noch etwas davon, so auch aus dem Schwefelblei, wenn man es mit kochendem Alkohol auszieht. Ist das Product nicht völlig weiss, so muss es in Alkohol gelöst und mit Thierkohle entfärbt werden.

Später hat Quevenne noch eine andere Darstellungsmethode angegeben. Man erschöpft nämlich die zerkleinerte Senegawurzel mit Alkohol, destillirt den grössten Theil desselben ab und behandelt den syrupsdicken Rückstand mit Aether, welcher Fett auszieht und die Polygalasäure ungelöst lässt. Diese wird abfiltrirt, mit Wasser angerührt und aus der trüben Flüssigkeit durch Zusatz von etwas Alkohol als weisses Pulver abgeschieden.

Die Polygalasäure ist geruchlos und entwickelt im Schlunde allmälig einen scharfen zusammenziehenden Geschmack. Sie erregt Nie-

---

[1]) Journ. de Pharm. Septbr. 1836, p. 449 et Journ. de Pharm. 1837 Juin, p. 270.

sen. An der Luft verändert sie sich nicht. Auf + 200° erhitzt, färbt sie sich braun. Bei stärkerem Erhitzen verbrennt sie mit stark russender Flamme und Hinterlassung einer leichten Kohle. Von kaltem Wasser wird die Polygalasäure langsam, von heissem schnell aufgelöst. Es ist wahrscheinlich, dass die saure Reaction dieser Auflösung nicht von der Polygalasäure selbst, sondern von einer anhängenden anderen Säure herrührt, weshalb jene auch als indifferente Substanz den Namen Senegin erhalten hat. Die Lösung schäumt stark und setzt beim Abdampfen grünliche durchsichtige Schuppen ab. Sie hält sich lange an der Luft ohne Veränderung. Auch in Alkohol ist die Polygalasäure löslich, besonders in heissem, aber nicht in Aether, fetten und flüchtigen Oelen, noch in Essigsäure. Mit Alkalien giebt sie unkrystallisirbare Verbindungen. Die Lösungen derselben sind grünlich und schlagen fast alle Metallsalze nieder, ausgenommen Quecksilberchlorid, Goldchlorid, Platinchlorid und Brechweinstein. Barytwasser im Ueberschuss giebt in der wässerigen Lösung der Polygalasäure einen weissen Niederschlag, von Gerbsäure wird sie opalisirend. Von concentrirter Salpetersäure wird die Polygalasäure mit gelber Farbe aufgelöst, und beim Erwärmen in Oxalsäure und eine gelbe, bittere Substanz verwandelt. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie erst gelb, dann rosenroth gefärbt und nach einiger Zeit zu einer violetten Flüssigkeit aufgelöst. Diese wird später graublau und entfärbt sich endlich unter Bildung eines leichten, grauen, in Wasser unlöslichen Niederschlags. Gasentwickelung wird dabei nicht bemerkt, aber Luftzutritt ist nöthig; ohne diesen bildet sich eine rothbraune Lösung. In kalter concentrirter Salzsäure quillt die Polygalasäure zu einer grünlichen Masse auf und verwandelt sich in eine neue, in Wasser fast gar nicht, aber in Alkohol lösliche Säure. In der weingeistigen Lösung derselben erzeugt Wasser einen gallertartigen Niederschlag, welcher, nachdem er zu gelblichweissen, zerbrechlichen Stücken ausgetrocknet ist, in Wasser nur wenig wieder aufquillt. Die alkoholische Lösung schmeckt bitter, reagirt sauer und giebt Niederschläge mit schwefelsaurem Eisenoxydul und -oxyd, mit salpetersaurem Silber, neutralem und basisch-essigsaurem Blei, Chlorcalcium, Chlorbarium und schwefelsaurem Kupferoxyd, so wie mit Gerbsäure. Von concentrirter Schwefelsäure wird die Substanz nur schwach violett gefärbt. Durch dies Verhalten gegen Salzsäure unterscheidet sich die Polygalasäure von dem Saponin, mit dem sie sonst viel Aehnlichkeit hat.

Peschier fand bei einer Untersuchung der Senegawurzel so wie nachher in *Polygala amara* und *Polygala Chamaebuxus* das Kalksalz einer organischen Säure, die er für eigenthümlich hielt und Polygalasäure nannte [1]), die aber wahrscheinlich nichts anderes ist, als Aepfelsäure.

Wp.

Polygalin ist, nach Peschier, ein eigenthümlicher Stoff, der sich in der Wurzel von *Polygala Senega*, auch in *Polygala amara* und *Polygala Chamaebuxas* findet. Man erhält ihn durch Ausziehen mit Weingeist, Verdunsten der Tinctur, wobei sich Harz ausscheidet, und Verdünnen der rückständigen Flüssigkeit mit Wasser, wodurch das Polygalin niederfällt. Es schmeckt scharf und bitter, ist im trockenen Zu-

---

[1]) Repert. f. d. Pharm. Bd. XI, S. 169; Bd. XII, S. 434; Bd. XIII, S. 459. — Trommsdorff's N. Journ. Bd. XXV [2], S. 212.

stande glänzend, etwas gefärbt und giebt mit Wasser eine trübe Flüssigkeit. Wahrscheinlich ist das Polygalin eben so wenig wie das Isolusin (vergl. d. Art.) eine reine Substanz, sondern ein noch andere Beimischungen enthaltendes Senegin. *Wp.*

Polygamarin nennt Reinsch[1]) einen krystallinischen Bitterstoff, welcher, mit Wachs und Chlorophyll verunreinigt, zurückbleibt, wenn man das alkoholische Extract von *Polygala amara* mit Aether behandelt. *Wp.*

Polyhalit hat man — in Bezug auf die verschiedenen Salze, aus welchen es besteht — eine an verschiedenen Orten (Ischl, Aussee, Hallstadt, Berchtesgaden, Gmünd, Vic im Depart. der Meurthe) mit Steinsalz vorkommende krystallinische Verbindung genannt, welche aus $CaO . SO_3$, $MgO . SO_3$, $KO . SO_3$ und $NaO . SO_3$ nebst etwa 6 Proc. Wasser besteht, und sich als $RO . SO_3 + 2 HO$ betrachten lässt. Der Polyhalit krystallisirt in rhombischen Säulen von 115°. *Th. S.*

Polykras, ein dem Polymignit (s. d.) und einigen ähnlichen Mineralien verwandtes Mineral. Es sind die hauptsächlichsten Bestandtheile des

Niobit (Columbit) = Niobsäure, Eisenoxydul, Manganoxydul;
Samarskit = Niosbäure, Eisenoxydul, Uranoxydul, Yttererde;
Euxenit = Titansäure, Niobsäure, Yttererde, Uranoxydul;
Polykras = Titansäure, Niobsäure, Zirkonerde, Yttererde, Uranoxydul, Eisenoxydul;
Polymignit = Titansäure, Zirkonerde, Yttererde, Eisenoxyd, Ceroxyd.

Alle diese Species haben rhombische Krystallformen, die drei letztgenannten von einander nahe stehenden Axenverhältnissen.

Polykras und Euxenit sind schwarz, undurchsichtig, halbmetallisch glänzend. Das specif. Gew. des ersteren ist = 5,09 — 5,12; das des letzteren = 4,60 — 4,76. Der Polykras findet sich mit Malakon, Orthit, Gadolinit, Ytterspath und einigen anderen interessanten Mineralien in Granitgängen, welche auf der Insel Hitteröe bei Flekkefjord im südlichen Norwegen vorkommen. Der Euxenit, welcher früher nur von Jölster in Bergenstift in Norwegen bekannt war, ist neuerlich in grösserer Menge zu Arendal angetroffen worden. *Th. S.*

Polylith s. Pyroxen.

Polymerie s. Isomerie.

Polymignit, in Bezug auf seine vielen Bestandtheile, hat Berzelius ein im Zirkonsyenit zu Fredriksväre in Norwegen vorkommendes Mineral genannt, welches er aus 46,30 Titansäure, 14,14 Zirkonerde, 12,20 Eisenoxyd, 4,20 Kalkerde, 2,70 Manganoxyd, 5,00 Ceroxyd, 11,50 Yttererde, nebst kleinen Mengen von Kali, Talkerde, Kieselerde und Zinnoxyd zusammengesetzt fand. Möglicherweise enthält es neben Titansäure auch Niobsäure. Im gepulverten Zustande wird es durch concentrirte Schwefelsäure zersetzt. *Th. S.*

---

[1]) Buchn. Repert. Bd. XVII, S. 289.

Polymorphose nennt Liebig[1]) diejenige Art der Metamorphose, bei welcher ein complexes organisches Atom einer höheren Ordnung in zwei oder mehrere zusammengesetzte Atome einer niederen Ordnung zerfällt, die Zersetzungsproducte mögen eine gleiche oder eine verschiedene Zusammensetzung haben, wie der zersetzte Körper, indem die Elemente des Wassers an der Metamorphose Antheil nehmen können. Die Zerlegung der Essigsäure beim Erhitzen in Kohlensäure und Aceton, die Bildung von Cyansäure und Ammoniak, oder von Kohlensäure und Ammoniak durch Zerlegung von Harnstoff sind Beispiele solcher Polymorphose. *Fe.*

Polyxen syn. mit **Platin, gediegen.**

Pomeranzenbitter s. **Hesperidin.**

Pomeranzenblüthcamphor s. **Aurade.**

Pomeranzenblüthöl s. **Neroliöl.**

Pomeranzenschalenöl, Orangenschalenöl, Oleum Portugallo, ist ein ätherisches Oel, welches durch Auspressen und Destillation aus den reifen Fruchtschalen der Pomeranzen gewonnen wird, an deren äusserer Oberfläche es sich wie das Citronöl in kleinen Bläschen abgesondert findet. Es ist gelblich, riecht und schmeckt angenehm aromatisch und beginnt bei $+ 180^0$ an zu sieden. Das zuerst Uebergehende hat ein specif. Gewicht = 0,835, das spätere = 0,837.

Das Pomeranzenschalenöl enthält keinen Sauerstoff, sondern ist wie das Citronöl zusammengesetzt nach der Formel $C_5 H_4$. Eben so giebt es mit Chlorwasserstoffgas eine feste und eine flüssige Verbindung, es dreht aber die Polarisationsebene um die Hälfte stärker nach rechts wie das Citronöl[2]). *Wp.*

Pompholyx, *Nihilum album*, Weisses Nichts, nannte man früher ein unreines Zinkoxyd, welches sich nebst der sogenannten Tutia oder *Cadmia fornacum* beim Rösten von Zinkerzen oder beim Schmelzen des Messings in weissen lockeren Flocken höher hinauf an die Wände der Oefen ansetzt. Das jetzt im Handel vorkommende Nichts erhält öfters gar kein Zinkoxyd. *Wp.*

Populin. $C_{40} H_{22} O_{16}$. Ein Bitterstoff, der von Braconnot[3]) in der Rinde mehrerer Pappelarten (*Populus alba*, *graeca*, *tremula*) entdeckt ist. Um es darzustellen, wird der wässerige Extract der Rinde mit Bleiessig versetzt, filtrirt, aus dem Filtrat das überschüssige Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt, eingedampft, mit Thierkohle gekocht, heiss filtrirt, im Kühlen stehen gelassen, bis alles Salicin sich ausgeschieden hat, und nun mit kohlensaurem Kali gefällt. Das dadurch ausgeschiedene Populin schmeckt bitterlich süss, ist in 1000 Thln. kalten und 70 Thln. heissen Wassers löslich, löst sich auch leicht in Weingeist. Es liefert beim Erhitzen neben anderen Zersetzungsproducten Benzoësäure. Stärkere Mineralsäuren und Essigsäure lösen in verdünntem Zustande das Populin auf, Wasser schlägt es aus den Lösungen wie-

---

[1]) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. XXX, S. 255. — [2]) Journ. de Pharm. 1840 Janv. p. 1. — [3]) Magazin f. Pharmacie. Bd. XXXIII, S. 74.

der nieder. Concentrirte Schwefelsäure zersetzt es nach längerer Einwirkung, und beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich ein roth gefärbtes Harz aus. Piria [1]) zeigte, dass dieser Körper, wenn er mit verdünnten Säuren behandelt werde, in Saliretin (siehe Salicin, Saligenin und Saliretin) Benzoësäure in Krümelzucker zerfalle. Es gelang ferner Piria, aus Populin durch Entziehung der Benzoësäure Salicin darzustellen. Dies künstliche Salicin Piria's verhält sich nach Biot und Pasteur [2]), auch optisch wie das natürliche, das Populin zeigt Polarisationserscheinungen, die genau dieselben sind, wie sie erfolgen würden durch Zusammensetzen von krystallisirtem Salicin mit krystallisirter Benzoësäure, jedes zu 1 Aeq. und 2 Aeq. Wasser. Diese Beobachtungen schliessen jeden Zweifel über die Richtigkeit der Formel, die Piria dem Populin beilegte, aus. Es wäre $C_{40}H_{22}O_{16} = C_{14}H_6O_4 + C_{14}H_8O_4 + C_{12}H_{12}O_{12} - 4HO$. *B—y.*

Porcellan s. Thon.

Porcellan, Reaumursches, s. Glas.

Porcellanerde s. Thon.

Porcellanjaspis, ein an mehreren Orten, namentlich im böhmischen Mittelgebirge, natürlich vorkommender gebrannter Thon von jaspisartigem Aussehen. *Th. S.*

Porcellankitt s. Kitte.

Porcellanspath, ein zur Feldspath-Familie gehöriges Mineral. Man sehe die Artikel Oligoklas, Bd. V, S. 681, und Paramorphose, Bd. VI, S. 76 und 79, an welcher letzteren Stelle die von v. Kobell, Fuchs und Schafhäutl ausgeführten Analysen dieses Minerals angeführt sind. Der Porcellanspath erhält hiernach die Formel $3\,RO \,.\, 2\,SiO_3 + 2\,(Al_2O_3 \,.\, SiO_3)$, worin RO grösstentheils aus CaO und NaO besteht. Wird als feines Pulver von concentrirter Salzsäure aufgeschlossen. *Th. S.*

Porchcamphor s. Ledumcamphor.

Porlaquellsäure und Porlaquellsatzsäure s. Humus.

Porpezit syn. mit Palladium-Gold, s. Palladiumerze.

Porphyr (von πορφύρα, Purpur, in Bezug auf die bräunlich oder bläulich rothe Farbe einiger Gesteine dieser Art, welche besonders bei den Alten als Bildsteine in Ansehen standen) ist eine Gebirgsart, welche Krystalle von Feldspath, Quarz u. s. w. in einer mehr oder weniger dichten Grundmasse enthält. Letztere ist meist feldspathartiger Natur, doch kann sie auch aus einem feinkörnigen Gemenge von Feldspath und Quarz — Eurit — oder von Feldspath und Hornblende — Grünstein — u. s. w. bestehen. Zu den am häufigsten vorkommenden und bekanntesten Porphyrarten gehören folgende. Feldspath-Porphyr,

[1]) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. LXXXI, S. 245. — [2]) Compt. rend. T. XXXIV, p. 606.

mit eingewachsenen Krystallen irgend einer Feldspathart und mitunter auch Glimmer. Quarz-Porphyr, mit Krystallen oder Körnern von Quarz, neben welchen jedoch meist auch Feldspathkrystalle auftreten. Eurit-Porphyr, mit der oben erwähnten Grundmasse, worin Krystalle verschiedener Art eingewachsen seyn können. Hornblende-Porphyr, Augit-Porphyr, Glimmer-Porphyr sind Porphyre mit Krystallen dieser Mineralien in einer Grundmasse von verschiedenartiger Beschaffenheit. Der Augitporphyr hat mitunter eine basaltartige Grundmasse. Granit-Porphyr, Syenit-Porphyr, Grünstein-Porphyr, Trachyt-Porphyr u. a. besitzen eine körnig krystallinische Grundmasse mit den erkennbaren Gemengtheilen des Granit, Syenit u. s. w., worin grössere Krystalle von Feldspath. Aus den angeführten Beispielen geht genugsam hervor, dass „Porphyr" kein genetischer, sondern ein petrographischer Begriff ist. Während daher mehrere Porphyre, namentlich die letztgenannten, ganz unzweifelhaft von plutonischer und vulkanischer Natur sind, giebt es andere Porphyre, von denen dies nicht angenommen werden kann. Solche scheinen ursprünglich als rein neptunische Bildungen aufgetreten zu seyn, und jedenfalls ihre Porphyr-Structur keinem Schmelzprocesse zu verdanken. Bei einigen — plutonischen — Feldspath- und Eurit-Porphyren lässt es sich deutlich erkennen, dass ihre Structur eine Folge rascher Abkühlung ist; an Stellen, wo diese Gesteinsmassen einer verzögerten Abükhlung unterlagen, sieht man dieselben einen Granit bilden. *Th. S.*

Porphyrinsäure s. Euxanthon.

Porphyroxin nennt Merk [1]) einen krystallisirbaren Körper, welcher von ihm zuerst im Bengalischen, später auch im Smyrnaer Opium aufgefunden wurde. Zur Darstellung desselben beobachtete er folgendes Verfahren: das fein gepulverte Opium wurde mit Aether ausgekocht, bis dieser nichts mehr aufnahm. Dadurch wurde hauptsächlich Mekonin ausgezogen. Dann digerirte man den Rückstand mit einer schwachen Auflösung von kohlensaurem Kali, um die darin enthaltenen Codeïn- und Thebaïn-Verbindungen zu zersetzen, und kochte nun wieder mit Aether, welcher Codeïn, Thebaïn und Porphyroxin aufnahm. Die ätherische Flüssigkeit wurde verdunstet und der Rückstand mit sehr verdünnter Salzsäure behandelt. Diese hinterliess eine kautschukähnliche Masse. Aus der Auflösung fällte man das Thebaïn und Porphyroxin mit Ammoniak. Der Niederschlag wurde getrocknet, in Aether gelöst und die ätherische Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen, wobei sich das Thebaïn in Krystallen, das Porphyroxin aber als harzige Masse abschied. Beide wurden durch vorsichtige Behandlung mit Alkohol getrennt, worin sich das Porphyroxin leicht auflöst. Beim Verdunsten der alkoholischen Lösung schied es sich in Krystallen aus.

Riegel [2]) hat das Porphyroxin aus Smyrnaer Opium dargestellt. Dasselbe wurde mit Aether erschöpft und von den Auszügen der Aether abdestillirt. Aus dem Rückstande zog man zunächst mit kochendem Wasser das Mekonin aus und behandelte ihn dann mit kochendem Al-

[1]) Annal. der Pharm. Bd. XXI, S. 201. — [2]) Jahrb. f. prakt. Pharm. Bd. XI, S. 100.

kohol, bei dessen Erkalten sich eine Krystallmasse ausschied, welche abermals in Alkohol gelöst und mit überschüssigem Ammoniak versetzt wurde. Den dadurch entstandenen Niederschlag löste man in Salzsäure und liess die Auflösung verdunsten. Es bildeten sich Krystalle von salzsaurem Narcotin. In der Mutterlauge befand sich das Porphyroxin. Es wurde mit Ammoniak gefällt und aus dem Niederschlag durch Auflösen in Alkohol und Verdunsten desselben in feinen, farblosen, glänzenden Nadeln krystallisirt erhalten.

Das Porphyroxin ist neutral; in Alkohol, Aether und verdünnten Säuren löst es sich leicht und ohne Farbenveränderung. In den sauren Auflösungen bewirken Alkalien einen voluminösen Niederschlag, der beim Erwärmen harzartig zusammenbackt und dann leicht zerbrechlich ist. Die Lösung in verdünnter Salpetersäure, Schwefelsäure und Salzsäure färbt sich beim Kochen, je nach der Concentration rosenroth oder purpurroth. Alkalien entfärben die Flüssigkeit unter Bildung eines weissen Niederschlags, und nun stellen Säuren, selbst Essigsäure, die rothe Farbe auch ohne Erwärmung wieder her. Essigsäure, unmittelbar mit Porphyroxin erhitzt, erzeugt die rothe Färbung nicht. Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure färben das Porphyroxin olivengrün. Die purpurrothe salzsaure Lösung wird von Gerbstoff und Zinnchlorür lackartig roth, von Goldchlorid schmutzigroth, von essigsaurem Blei rosenroth gefällt, von Eisenchlorür braun gefärbt und von schwefelsaurem Kupferoxyd nicht verändert.

Robertson[1]) benutzt die rothe Färbung, welche das Porphyroxin beim Erhitzen mit Salzsäure erleidet, um dasselbe im Opium und dessen Präparaten zu entdecken, und umgekehrt hieraus einen Schluss auf die Gegenwart von Opium bei gerichtlichen Untersuchungen zu machen, wobei es indess noch zweifelhaft ist, ob jedes Opium auch Porphyroxin enthält. Man sucht nämlich eine Auflösung des Porphyroxins in Aether zu erhalten, tränkt damit einen Papierstreifen, trocknet, befeuchtet mit Salzsäure und hält ihn in die Dämpfe von kochendem Wasser. Das Porphyroxin verräth sich alsdann durch eine mehr oder minder intensive Färbung des Papiers. Hat man mit Opium in Substanz zu thun, so zieht man dasselbe mit Wasser aus, fällt den Auszug mit Ammoniak und behandelt den Niederschlag mit Aether. Der nach Extraction des Opiums mit Wasser bleibende Rückstand wird mit verdünnter Salzsäure behandelt, die saure Lösung mit Ammoniak gefällt und der Niederschlag ebenfalls mit Aether extrahirt. Mit Opiumextract verfährt man auf dieselbe Weise, von Opiumtincturen wird zuerst der Alkohol durch Destillation oder Abdampfen entfernt. *Wp.*

Porrindenoxydulamid, syn. mit Imasatin s. d. Bd. IV, S. 125.

Portugallo-Oel s. Pomeranzenschalenöl.

Potasche, Potasse, Potash, Perlasche, Perlasse, Perl-ash. Unter den unorganischen Substanzen, welche die Pflanzen während ihres Wachsthums als nothwendige Bestandtheile für ihre Ernährung aus dem Boden aufnehmen, gehören die Alkalien mit zu den wesentlichsten. In den Pflanzen sind diese theils an unorganische

[1]) Revue analytique et critique 1852, p. 441.

Säuren als: Schwefelsäure, Phosphorsäure, Kieselsäure und Chlor, vorzugsweise aber an organische Säuren gebunden. Werden die Pflanzen verbrannt, so bleiben diese unorganischen Bodenbestandtheile zwar vollständig in der Asche zurück, die meisten jedoch in ganz anderen Verbindungen, als sie während des Lebens der Pflanze darin Verwendung fanden. Die pflanzensauren Alkalien und Erden werden in Folge der Verbrennung der organischen Säure zunächst in kohlensaure Salze verwandelt, welche dann durch die vorhandenen unorganischen Säuren theilweise eine weitere Zersetzung erfahren (vergl. Art. Asche, Bd. I, S. 520).

Wird die Asche mit Wasser behandelt, so erleiden die darin enthaltenen Stoffe eine wesentliche Trennung, indem die Salze der Alkalien nebst einem kleinen Antheil der Kieselerde in Lösung gehen, während die Erdsalze, die schweren Metalloxyde und der grösste Theil der Kieselsäure ungelöst zurückbleiben. Die Lösung hinterlässt nach dem Eindampfen und Calciniren eine graue Salzmasse, die sogenannte Potasche (Pott, plattdeutsch gleich Topf), ein sehr unreines kohlensaures Kali.

Der Aschengehalt der Vegetabilien ist nicht allein in den verschiedenen Pflanzengattungen sehr von einander abweichend, sondern wechselt auch je nach der Natur des Bodens in den nämlichen Pflanzenarten und selbst in den einzelnen Theilen der Pflanzen. Die holzartigen Pflanzen liefern im Allgemeinen weniger Asche als die strauchartigen und diese weniger als die krautartigen. Bei allen diesen sind die jungen Zweige, die Rinde und die Blätter viel aschenreicher als die festeren Theile und der Stamm. So fand Saussure bei Untersuchung der Eiche in den geschälten Aesten 29 mal, in der Rinde 30 mal, in dem Bast 36 mal, im Splint 2 mal und in den Blättern 36 mal mehr Asche als im festen Holz.

Aus den nachfolgenden Tabellen ist der Aschengehalt der für die Potaschegewinnung wichtigsten Pflanzen und deren einzelnen Theile am besten ersichtlich.

Aschengehalt in 100 Theilen verschiedener Bäume, Sträuche und krautartigen Gewächse.

Eiche, Holz	0,30	Berthier.
„ „	1,40	Mollerat.
„ „	0,20	Saussure.
„ „ jung . .	0,15	Karsten.
„ „ alt . . .	0,11	„
Rothbuche, Holz . .	0,61	Mollerat.
„ „ . . .	0,38	Hertwig.
„ „ jung	0,37	Karsten.
„ „ alt .	0,40	„
Hainbuche, Holz . .	1,14	Mollerat.
„ „ . . .	0,60	Saussure.
„ „ jung	0,32	Karsten.
„ „ alt .	0,35	„
„ Splint . .	0,70	Saussure.
Kiefer, Holz	0,15	Karsten.
„ „	1,68	Mollerat.
„ Samen .	4,47	Will und Fresenius.

Tanne, Holz, jung . .	0,22	Karsten.
„ „ alt . .	0,25	„
„ Nadeln . .	2,90	Saussure.
„ „	2,31	Hertwig.
Fichte, Holz	0,83	Berthier.
„ „	1,80	Mollerat.
„ „	1,19	Saussure.
„ „ jung . .	0,12	Karsten.
„ „ alt . .	0,15	„
Erle, Holz, jung . .	0,35	„
„ „ alt . . .	0,40	„
„ „	1,39	Mollerat.
Birke, Holz, jung . .	0,25	Karsten.
„ „ alt . . .	0,30	„
„ „	1,00	Berthier.
„ „	1,07	Mollerat.
Linde, Holz	0,40	Karsten.
„ „	5,00	Berthier.
„ „	1,45	Mollerat.
Pappel, Holz . .	1,31	„
„ „	0,80	Saussure.
Ulme, Holz	2,28	Mollerat.
Esche, Holz	2,30	„
Hollunder	1,64	Berthier.
„	1,39	Mollerat.
Hasel	0,50	Saussure.
Heidelbeere	2,60	„
„	0,68	Mollerat.
Flieder	1,16	„
Wachholder	1,84	„
Heide	1,41	„
Ginster	1,62	„
Brombeere	0,76	„
Besenginster	1,48	„
Kartoffelstroh	15,00	Berthier.
Erbsenstroh	5,05	Hertwig.
„	11,30	Boussingault.
„	8,10	Saussure.
Haferstroh	5,10	Boussingault.
Nesseln	10,67	Pertuis.
Disteln	4,03	„
Binsen	4,33	„
Weizenstroh	4,40	Berthier.
„	7,00	Boussingault.
„	4,30	Saussure.
Roggenstroh	0,30	Karsten.
„	3,60	Boussingault.
Maisstroh	12,20	Saussure.
Rohrstengel	1,70	Karsten.
Farrenkraut	2,75	„
„	2,90	Mollerat.
„	5,00	Pertuis.

Rüben . . . . 4,66 Abbene.
Traubenkämme . . . 8,89 „

Ebenso wie die absolute Aschenmenge der Pflanzen sehr wechselnd ist, so abweichend ist die Zusammensetzung der Aschen in qualitativer und quantitativer Hinsicht. Den Aschenanalysen hat man in neuerer Zeit wohl Seitens der Pflanzenphysiologie als namentlich auch Seitens der praktischen Landwirthschaft die grösste Aufmerksamkeit geschenkt, so dass die älteren Untersuchungen vor Berthier gegenwärtig durch zahlreiche neue Analysen vervollständigt sind.

Auch die verschiedene chemische Zusammensetzung der Aschen wird durch einige Zahlenwerthe am besten veranschaulicht.

Bestandtheile der Aschen verschiedener Hölzer und Kräuter.

Bestandtheile.	Buchenholz.	Buchenrinde.	Tannenholz.	Tannenrinde.	Tannennadeln.	Tabak, Havannah.	Tabak, Hannover.	Bohnenstroh.	Erbsenstroh.	Kartoffelkraut.
Kohlens. Kali . . .	11,72	—	11,30	—	10,72	6,18	—	13,32	4,16	4,69
„ Natron .	12,37	—	7,42	—		1,94	1,61	16,06	8,27	
Schwefels. Kali . .	3,49	3,02	Spur	2,95	1,95	—	11,11	3,24	10,75	
„ Natron	—	—	—	Kiesels. Kali	3,90	7,39	1,09	—	—	—
Chlornatrium . . .	Spur	—	Spur	—	—	8,64	9,24	0,28	4,63	2,28
Kohlens Kalk . . .	49,54	64,76	50,94	64,98	63,92	51,38	40,00	39,50	47,81	48,68
„ Magnesia	7,74	16,90	5,60	0,93	1,86	7,09	4,27	1,92	4,05	3,76
Phosphors. Kalk .	3,32	2,71	3,43	5,03	6,35	9,04	—	6,43	5,15	5,73
„ Magnesia	2,92	0,66	2,90	4,18			—	6,66	4,37	
„ Eisenoxyd	0,76	0,84	1,04	1,04	0,88		17,95	3,49	0,90	1,30
„ Thonerde	1,51	0,46	1,75	2,42	0,71		—		1,20	2,75
„ Manganoxyd	1,59	—	Spur	—	—		—	—	—	—
Kieselsäure . . .	2,46	9,04	13,37	17,28	10,31	8,26	15,29	7,97	7,81	29,81
	97,42	98,39	97,74	98,81	100,00	99,92	100,52	98,87	99,10	100,00

Aus vorstehender Tabelle geht also auf das Deutlichste hervor, dass die absolute Menge der Asche, welche die Pflanzen beim Einäschern liefern, keineswegs einen Maassstab für den Werth der Pflanze behufs der Potaschengewinnung abgiebt, indem dieser hauptsächlich durch die Quantität der im Wasser löslichen Theile und vornehmlich durch den Gehalt an Kalisalzen bedingt wird. Die eigentlich wirksamen und somit werthvollen Bestandtheile der Potasche, das kohlensaure Kali und kohlensaure Natron, betragen daher in den meisten Aschen nur einige Procent und machen nur in den Aschen weniger Pflanzen $^1/_5$ bis $^1/_3$ der gesammten Asche aus.

Vauquelin, Pertuis, Kirvan und Saussure haben auch in dieser Richtung die Aschen genauer untersucht und für die Ausbeute an Potasche aus den verschiedenen Pflanzen als Durchschnittswerthe folgende Zahlen geliefert.

Tabelle über den Potaschenertrag.

Tausend Theile liefern:	Potasche	Tausend Theile liefern:	Potasche.
Fichtenholz	0,45	Grosse Binse	7,22
Pappelholz	0,75	Weinreben	12,75
Klee	0,75	Maisstengel	17,50
Buchenholz	1,45	Platanenblätter	18,44
Eichenholz	1,53	Kuhdistel	19,60
Buchsbaumholz	2,26	Georginenstengel	19,98
Aeste von Platanen	2,30	Bohnenstengel	20,00
Weidenholz	2,85	Sonnenblumenstengel	20,00
Rüsterholz	3,90	Brennnesseln	25,03
Weizenstroh	3,90	Wickenkraut	27,50
Rinde von Eichenästen	4,20	Disteln	35,37
Disteln	5,00	Traubenkämme	39,8 bis 41,6
Kleine Binse	5,08	Trockene Weizenstengel vor der Blüthe	47,00
Weinreben	5,50	Trockene Traubenhülsen	50,88
Gerstenstroh	5,80	Wermuthkraut	73,00
Trockene Buchenrinden	6,00	Erdrauchkraut	79,00
Farrenkraut	6,26		

Der grosse Potaschenertrag, welchen hiernach einige krautartige Pflanzen als Disteln, Brennnesseln, Wermuth u. s. w. liefern, hat schon mehrfach zum Anbau dieser Pflanzen behufs der Potaschengewinnung Veranlassung gegeben. Doch ist man fast überall davon zurückgekommen, da sich ergab, dass sie den Boden so schnell an allen löslichen Kaliverbindungen erschöpfen, dass eine vollkommene Unfruchtbarkeit die baldige Folge war.

Auf der anderen Seite würdigt man den hohen Kaligehalt dieser Pflanzen noch viel zu wenig, indem man nur in seltenen Fällen diese oft in grosser Menge wild wachsenden Pflanzen einsammelt und einäschert. Sie werden hierbei meistens nur solchen Orten entzogen, die entweder nachhaltig Kali liefern, wie alten Mauern, Halten, Gräben, Dämmen, oder deren Erschöpfung an Kali für die Landwirthschaft kein Nachtheil ist.

Nur in wenigen Gegenden, in denen das Holz fast werthlos ist, oder in denen man die Wälder zerstört, um das Land urbar oder trocken zu machen, lohnt sich gegenwärtig noch die Einäscherung des Holzes bei dem immer mehr und mehr sinkenden Preis der Soda. Häufig fehlen an solchen Orten selbst die Vorrichtungen zum Auslaugen, zum Eindampfen der Lauge und zum Calciniren. Daher kommt denn noch zuweilen aus dem Norden, besonders aus Schweden eine rohe Potasche unter dem Namen Ochras oder Okras in den Handel, welche fast nur aus halbgeschmolzener Asche mit einem kleinen Kalkzusatz besteht.

Man verbrennt dort das in kleine Scheiterhaufen aufgestapelte Holz an einer vor Wind und Feuchtigkeit geschützten Stelle und mengt die erhaltene Asche mit concentrirter Aschenlauge und gelöschtem Kalk zu einem steifen Brei. Diesen trägt man auf andere bereits brennende Holzhaufen, wodurch diese Masse mit der Asche des verbrennenden Holzes zu einer festen Masse zusammenfrittet. Diese bleigraue verschlackte Masse ist natürlich von sehr wechselnder Zusammensetzung und ausgezeichnet durch ihren Gehalt an Kalk und ätzendem Kali.

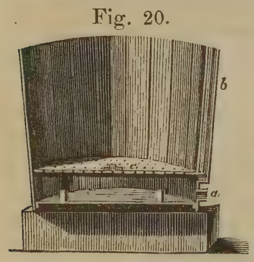
In unseren Gegenden beschränken sich die Potaschensieder darauf, aus den Orten, in welchen das Holz noch das allgemeinere Brennmaterial ist, die Holzasche aufzukaufen. Da diese jedoch nach der Gegend und je nach Art des Holzes sehr verschieden reich an kohlensaurem Kali, auch leicht mit anderen Stoffen, namentlich mit ausgelaugter Asche oder mit Torf- und Braunkohlenasche verfälscht seyn kann, so ist hierbei Umsicht und Prüfung der Asche nothwendig.

Am genauesten führt man diese Probe durch Auslaugen einer gewogenen Menge der trockenen Asche und Prüfen der erhaltenen Lauge mittelst des Alkalimeters aus. In den meisten Fällen ist es aber für die Technik schon genügend, die von einem bestimmten Gewicht Asche mit einem abgemessenen Volum heissen Wassers erhaltene Lauge mittelst eines Aräometers auf ihre Concentration zu prüfen. Zwei Versuche, nach diesen Methoden ausgeführt, ergaben bei Buchenholzasche, einer gewöhnlichen Herdfeuerung entnommen, nach dem Alkalimeter einen Gehalt von 12 Proc. Kali, welche 17,6 Proc. kohlensaurem Kali entsprechen. 1000 Grm. derselben Asche mit 4000 Grm. kochendem Wasser ausgelaugt, lieferten eine Lauge, die nach dem Erkalten 5,5° Baumé zeigte.

Die Darstellung der Potasche zerfällt in drei ganz getrennte Operationen, in das Auslaugen, das Eindampfen und in das Calciniren.

Das Auslaugen der auf irgend einem der angegebenen Wege gesammelten Holzasche ist im Ganzen eine einfache Arbeit, der dieselben Principien, wie einer jeden anderen möglichst vollkommenen und schnellen, Wasser und Brennmaterial sparenden Auslaugung zu Grunde liegen, so dass man gewiss mit Vortheil das System der Sodalaugerei auch für die Potasche in Anwendung bringen würde. Unsere deutschen Potaschensieder wenden noch ganz allgemein grosse Bottiche, sogenannte Aescher von etwa 3 Fuss Höhe und gleicher bis $4^1/_2$ Fuss betragenden Weite von der aus nebenstehender Fig. 20 ersichtlichen Construction an. Dieselben haben einige Zoll über den Boden einen zweiten, sogenannten verlorenen Boden, welcher entweder aus Korbgeflecht oder aus durchlöcherten Brettern besteht, und der auf kurzen Stützen oder am einfachsten auf einem vorher eingelegten hölzernen Kreuz ruht. Bei *a* wird ein hölzerner Hahn eingeschlagen, der zum Abzapfen der Lauge dient. Ausserdem hat jeder Aescher noch eine Röhre, welche die Communication der äusseren Luft mit dem Zwischenraum über den Boden vermittelt, was zum Entweichen der hier befindlichen Luft bei dem allmäligen Anfüllen mit Lauge erforderlich ist.

Fig. 20.



Die durch Sieben von Kohlen und Bränden befreite Asche wird gleichmässig mit Wasser befeuchtet, hierauf in den Aescher getragen und dicht eingestossen. Obenauf legt man am besten eine dünne Lage Stroh, welche eine gleichmässige Vertheilung des Wassers bewirkt. Um eine möglichst concentrirte Lauge zu erhalten, stehen die Aescher zweckmässig (wie in Blansko in Mähren) in zwei oder drei Reihen terrassenförmig über einander, so dass die Spundöffnung der oberen Reihe in gleichem Niveau mit dem oberen Rand der zweiten Reihe zu stehen kommt. Die obere Reihe nimmt die schon durch

zweimaliges Auslaugen erschöpften Aescher auf. Die schwache Lauge, die aus diesen noch erhalten wird, geht auf die zweite Reihe, und die hier abfliessende Lauge speist die frischen Aescher der untersten Reihe, aus denen dann die Lauge mit einem Salzgehalt von ungefähr 20 bis 25 Proc. als siedewürdig in die vertieft angebrachten Laugenreservoire, Laugensümpfe sich ansammelt und abklärt. Um die grösste Menge der löslichen Salze schon in der ersten Lauge zu haben, ist es nöthig, das heisse Wasser 10 bis 12 Stunden auf dem Aescher stehen zu lassen, ehe die hierdurch gebildete Lauge abgelassen wird.

Kaltes Wasser löst zwar die kohlensauren Alkalien sowie das Chlorkalium und das Chlornatrium leicht auf, so dass schon mittelst kalten Wassers ein Erschöpfen der Asche an diesen Salzen möglich ist; allein nicht zugleich auch das schwefelsaure Kali. Da aber dieses das Gewicht der Potasche vermehrt und in manchen Fällen einen ebenfalls werthvollen Bestandtheil der Potasche ausmacht, so ist das Auslaugen mit heissem Wasser vorzuziehen.

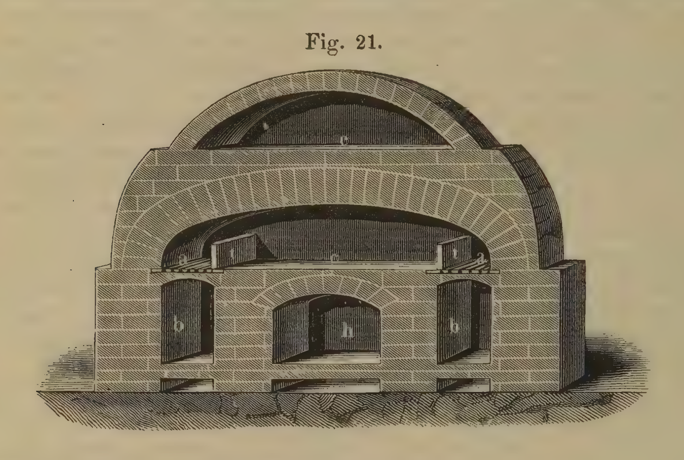
Der ausgelaugte Rückstand, der Aescher, enthält immer noch eine ziemliche Menge an Kalisalzen, namentlich kieselsaures Kali, so dass er ein sehr geeignetes Material zur Bouteillenglasbereitung oder ein noch sehr wirksames Düngmittel abgiebt. Lässt man diesen Rückstand längere Zeit an der Luft liegen, so wird das kieselsaure Alkali zum Theil durch die Kohlensäure der Atmosphäre in kohlensaures Kali umgewandelt, so dass man nach längerem Liegen von neuem kleine Mengen dieses Salzes auslaugen kann, womit die Erfahrung, dass alte, feuchte, längere Zeit an der Luft gelagerte Asche mehr Potasche liefert, übereinstimmt und erklärt wird.

Das Eindampfen der durch organische Stoffe gelb oder braun gefärbten Lauge geschieht in den meisten Fällen in grossen, flachen, eisernen Pfannen, seltener in kupfernen Kesseln. Die starken eisernen Pfannen werden am zweckmässigsten wie die Siedepfannen unserer Salinen eingerichtet, und sind, was jedoch nur selten geschieht, mit einem hölzernen Schwadenfang zur besseren Verdunstung und Abführung der Wasserdämpfe zu versehen. Um die Wärme der Feuerung möglichst auszunutzen, stellt man die Pfannen ebenfalls terrassenförmig übereinander, so dass die oberen Vorwärm- und Concentrationspfannen für die unteren Siedepfannen sind. In diesen wird bei kräftigem Feuer die Lauge rasch eingedampft und das verdampfende Wasser fortwährend durch Lauge aus den oberen Pfannen ersetzt, bis die Lauge der Siedepfannen die Gahre erreicht hat, welches man an der Dickflüssigkeit der Lauge und dem mehr oder weniger raschen Erstarren einer Probe zu einem krystallinischen Brei erkennt. Von da an beobachtet man ein verschiedenes Verfahren. Nach dem älteren sperrt man jetzt allen Zufluss ab und siedet die dicke Lauge rasch zu einer festen Masse ein, welche in Form einer ziemlich harten braunen Kruste an dem Boden und an den Wänden der Pfanne anhaftet. Nach dem vollständigen Trocknen lässt man die Pfannen erkalten und schlägt nun die feste Salzkruste mittelst Meisseln los. Da diese Arbeit nicht allein zeitraubend ist, sondern auch die Pfannenwände stark angreift, die Nietungen leicht undicht macht und da ausserdem das letzte Austrocknen viel Brennmaterial kostet, so hat man (nach dem neueren Verfahren) angefangen, die Potasche förmlich auszusoggen, d. h. man siedet die concentrirte Lauge unter fortwährendem Umrühren ein, wodurch lose Krystalle gebildet werden, die leicht

herausgeschöpft werden können, und somit die Krusten- oder Pfannensteinbildung gänzlich verhindert wird. Freilich hält die so erhaltene Potasche eine viel grössere Menge Wasser zurück als nach dem ersten Verfahren, was ihre weitere Bearbeitung im Calcinirofen erschwert.

Das Calciniren. Die so erhaltene Potasche enthält ausser den 5 bis 15 Proc. Wasser stets noch braune Extractivstoffe, welche beide nur durch starkes Erhitzen entfernt und zerstört werden können. Hierzu benutzte man in früheren Zeiten eiserne Töpfe oder Potte, woher, wie oben erwähnt, der Namen Potasche herzustammen scheint. Jetzt geschieht dieses in dem Calcinirofen, eine Art Flammofen mit zwei seitlichen Feuerungen, ebenem Herd und Trockengewölbe, von der aus Fig. 21 ersichtlichen Construction. Der Ofen besteht aus

Fig. 21.



feuerfestem Material, *a a* sind die beiden Feuerungen, welche mit trockenem, dünn gerissenem Holz gespeist werden, *b b* die zugehörigen Aschenräume, *c* ist der Calcinirherd, über welchen von beiden Längsseiten aus über die schmalen Feuerbrücken *tt* die Flamme reverberirend wirkt. Die heissen Gase finden ihren Abzug durch das Gewölbe *e*, welches zum Anwärmen der rohen Potasche dient. Durch das Gewölbe *h* wird die Bodenfeuchtigkeit vom Herde abgehalten und dient ausserdem zum Aufbewahren und Trocknen des Holzes. Sobald der Ofen gehörig angewärmt ist, bringt man zwischen 3 und 4 Centner roher Potasche auf den Herd und breitet diese gehörig darauf aus. Je nach dem Wassergehalt schäumt sie mehr oder weniger auf, was sich bei einem grossen Wassergehalt selbst bis zum Flüssigwerden der ganzen Salzmasse steigern kann, wodurch dann diese Arbeit wesentlich verlängert und erschwert wird. Durch fortwährendes Umrühren sucht man die Entwässerung möglichst gleichmässig fortschreiten zu lassen. Etwa nach einer Stunde ist die Potasche zwar schon ganz entwässert, aber noch keineswegs weiss, sie muss daher jetzt allmälig zum Glühen erhitzt werden, was mit der Vorsicht durchzuführen ist, dass alle organische Materien verbrennen, ohne dass eine Schmelzung der Oberfläche stattfindet. Bei gut geführter Arbeit wird die Masse auf dem Herde ganz schwarz, fängt Feuer und brennt mit blauer Flamme, worauf sie plötzlich hell und nach Beschaffenheit selbst weiss wird. Hierauf zieht

man sie sofort vom Herde und lässt sie nur so weit erkalten, um sie ohne Gefahr der Entzündung in Fässer verpacken zu können. Bleibt auf dem Herde eine Kruste, so erhitzt man diese bis zum Erweichen, worauf auch diese mittelst Kratzeisen abgezogen wird. Steigert man nach dem Entwässern die Temperatur zu schnell, so beginnen die Stücke oberflächlich zu schmelzen, während im Inneren noch unverbrannte Kohle ist, wodurch die Potasche dann grau bis selbst schwarz erscheint, was namentlich leicht bei Anwesenheit von viel Chlorsalzen eintritt. Beim Calciniren verliert die rohe Potasche gegen 20 Proc. ihres Gewichts.

Die so erhaltene calcinirte Potasche ist in seltenen Fällen rein weiss, sondern meist grau, roth oder blaugrün. Erstere Färbung rührt von Kohlentheilchen her, die zweite wird durch Eisenoxyd gebildet und die letztere ist durch mangansaures Kali bedingt. — Sie löst sich nie ganz vollständig in Wasser auf, sondern lässt stets einen grösseren oder geringeren Rückstand, welcher vornehmlich aus kieselsaurem Kali besteht, dessen Bildung und Schwerlöslichkeit in der Einwirkung des Alkalis auf die Herdsohle und im Calciniren selbst zu suchen ist. Die klare Lösung enthält zuweilen ausser den wesentlichen Bestandtheilen: kohlensaures Kali, kohlensaures Natron, schwefelsaures Kali, Chlorkalium, kieselsaures Kali, noch phosphorsaures Kali, Schwefelkalium, mangansaures Kali und Aetzkali. Die Potaschensorten, welche aus Asche von Strandpflanzen erzeugt sind, gehören mehr zu den natürlichen Sodaarten; diese enthalten stets Jodverbindungen (vergl. Art. Soda).

Um das schwefelsaure Kali, welches in dem Salzgemenge, wie es die Potasche darstellt, nicht den Werth hat als im reinen Zustande, namentlich für die Glashütten und für die Alaunwerke bei der Potaschenbereitung selbständig abzuscheiden, lässt man jetzt in mehreren Siedereien die heiss gewonnene und bis zu einem gewissen Grad concentrirte Lauge ganz erkalten, wodurch das schwerlösliche, schwefelsaure Kali zum grössten Theil und fast ganz rein herauskrystallisirt. Die aus der Lauge gewonnene Potasche ist dann natürlich verhältnissmässig reicher an kohlensaurem Kali.

In Russland, wo die Potaschenerzeugung ganz allgemein ist und jeder Bauer mit einem bestimmten Quantum Asche an den Gutsherrn lieferungspflichtig ist, erzeugt man gegenwärtig besonders zwei Arten; die bessere kommt aus dem Norden jenseits der Wolga und wird aus Holzasche bereitet, die geringere kommt aus dem Süden und rührt von Steppenpflanzen her.

Am meisten unterscheidet sich von der gewöhnlichen deutschen die sogenannte amerikanische rothe Potasche, auch wohl Steinasche genannt. Diese enthält ausser einer namhaften Menge Eisenoxyd ziemlich viel kaustisches Kali, welches durch Behandlung der Lauge mit gebranntem Kalk absichtlich erzeugt wird, um die eingedampfte Potasche förmlich schmelzen zu können. Sie kommt daher auch in halbkugelförmigen Massen in den Handel.

Eine sehr vorzügliche Potasche stellt man in den Weinländern sowohl aus den Weintrestern als auch aus der Weinhefe dar. Erstere werden getrocknet und dann in Haufen unter Schutz gegen Wind verbrannt und dann wie gewöhnlich bearbeitet.

Um aus der Weinhefe Potasche zu gewinnen, wird die zähe, dicke Hefe nach dem vollständigen Absetzen in starke leinene Säcke gefüllt,

diese zugedreht und nun langsam gepresst, wodurch das Wasser langsam abläuft und die Hefe als ein fester Kuchen zurückbleibt. Die Presskuchen werden dann in der Sonnenluft trocken gemacht, in einem viereckigen Haufen aufgesetzt, mit trocken aufgemauerten Backsteinwänden umlegt und hierin vollständig eingeäschert. Hierbei liefern etwa 60 Centner Hefekuchen 10 Centner Asche. Diese Asche führte früher allein den Namen Waidasche, indem sie wegen ihrer Güte von den Indigofärbern zu Ansetzen der Waidküpe sehr gesucht war, natürlich ist später dieser Name auch auf andere gute Potaschensorten übergegangen.

Die reinste Potasche liefert der rohe Weinstein, indem der Hauptbestandtheil desselben, das saure weinsaure Kali beim Verbrennen in neutrales kohlensaures Kali umgewandelt wird. Durch Eindampfen und Glühen der aus dem gekohlten Weinstein erhaltenen Lauge erhält man fast ganz reines kohlensaures Kali, dem nur geringe Mengen kieselsauren Kalis und Cyankalium beigemischt sind. Dieses Salz führt den Namen Weinsteinsalz (*Sal tartari*).

Auch aus Rübenmelasse wird in neuerer Zeit eine sehr gute Potasche dargestellt. Nachdem man nämlich allen Zucker der Melasse durch Gährung in Alkohol verwandelt hat, und dieser durch Destillation gewonnen ist, dampft man die Schlämpe ein und calcinirt den Rückstand.

Die verschiedenen im Handel vorkommenden Potaschensorten werden im Allgemeinen nach den Gegenden ihrer Erzeugung oder nach den Bezugsquellen unterschieden, doch werden auch einige nach Farbe und Ansehen benannt. Die vorzüglichsten in Deutschland vorkommenden Sorten sind: russische, amerikanische, Mosel-, illyrische, toskanische, Vogesen-, sächsische, böhmische Perlasche, rothe Potasche, Danziger u. s. w. Von diesen sind die amerikanische Perlasche und die illyrische Potasche die am meisten geschätzten.

In folgender Tabelle ist die Zusammensetzung mehrerer bekannter Potaschensorten zusammengestellt. Das kaustische Kali ist darin der Einfachheit wegen als kohlensaures Kali berechnet.

Potaschensorten:

Bestandtheile	Toskanische	Russische	Amerikanische		Vogesen	Aus Rübenmelasse.
			rothe	Perlasche.		
Schwefelsaures Kali . .	13,47	14,11	15,32	14,38	38,84	2,98
Chlorkalium	0,95	2,09	8,15	3,64	9,16	19,69
Kohlensaures Kali . . .	74.10	69,61	68,07	71,38	38,63	53,90
Kohlensaures Natron .	3,00	3,09	5,85	2,31	4,17	23,17
Wasser	7,28	8,82	—	4,56	5,34	—
Unlösliche Bestandthle.	1,20	2,28	2,64	2,73	3,86	0,26
	100	100	100	100	100	100

Reinigung der Potasche. Für viele Zwecke, für welche die gewöhnliche Potasche zu unrein, das Weinsteinsalz aber zu kostspielig ist, reinigt man die Potasche dadurch, dass man dieselbe in $^3/_4$ bis einem gleichen Gewichtstheil kaltem Wasser auflöst, die klare Lösung vom Rückstande, welcher aus etwas Kieselerde, Wasser und schwefel-

saurem Kali besteht, abgiesst, und diese bis zur Salzhautbildung eindampft und hierauf erkalten lässt. Hierdurch scheidet sich noch mehr schwefelsaures Kali, sowie Chlorkalium in Form von kleinen Krystallen aus. Man dampft alsdann die rückständige Lauge bis zur staubigen Trockenheit ein, und verwahrt die trockene Salzmasse in gut zu schliessenden Gefässen auf, da das kohlensaure Kali sehr begierig Feuchtigkeit aus der Luft anzieht. Die so gereinigte Potasche soll nur noch Spuren von schwefelsaurem Kali und nur geringe Mengen von Chlorkalium und Kieselerde enthalten. Auch wird angegeben, dass man die Lösung der Potasche durch Digeriren mit Kohlenpulver ganz von kieselsaurem Kali soll befreien können.

Die Anwendung der Potasche ist sehr mannigfach, hat aber seit der künstlichen Darstellung der Soda ausserordentlich abgenommen, indem die Soda zu den meisten technischen Zwecken die Potasche ersetzen kann. Dies ist jedoch nicht der Fall bei der Salpeter- und Alaunfabrikation, zur Darstellung des böhmischen Krystallglases, zur Bereitung mehrerer Kalisalze, als des chlorsauren Kalis, des Blutlaugensalzes u. s. w., ebenso für die Fabrikation der Schmierseifen, der Darmsaiten und des sämisch gegerbten Leders.

Sollte die Asche des mehr und mehr verschwindenden Brennholzes den Potaschenbedarf nicht mehr decken, so wird die chemische Technik Balard's Vorschlag adoptiren, das schwefelsaure Kali des Meerwassers durch einen gleichen Process, wodurch das Glaubersalz in Soda verwandelt wird, in Potasche umzuändern, doch liegt im Augenblick noch kein genügendes Bedürfniss hierzu vor.

Prüfung der Potasche vergl. Art. Alkalimetrie, Bd. I, S. 194 und Suppl. S. 102.

Auserdem vergl. Art. Potasche in Knapp's Technologie Bd. I, S. 239. *C. Bs.*

Potassium, syn. mit Kalium.

Präcipitat, weisser s. *Mercurius praecipitatus albus.*

Präparirsalz (*preparing salt*, *stannate de soude*), ist das seit mehreren Jahren in der Färberei viel gebrauchte zinnsaure Natron des Handels. Die chemischen Fabriken liefern dasselbe gewöhnlich im starren Zustande, doch hat keine der käuflichen Sorten eine auf constante Aequivalentzahlen der beiden Bestandtheile zurückführbare Zusammensetzung. Sie enthalten Aetznatron im Ueberschuss, welches bei längerem Aufbewahren des Salzes unter losem Verschluss Kohlensäure anzieht. Das Salz enthält ausserdem meist noch andere Beimengungen, welche sich aus den gebräuchlichen Darstellungsarten ableiten lassen. In England hat Merces am meisten zur Einführung des Präparirsalzes in die Färbung und den Zeugdruck beigetragen. Nach einem Patent, an welchem er Theilhaber ist, wird es dargestellt aus 22 Pfund Aetznatron, das in einem eisernen Gefäss zur Rothglühhitze gebracht, dann mit 8 Pfund salpetersaurem Natron und 4 Pfund Kochsalz versetzt wird, in welches Gemisch endlich, nachdem es in Fluss gekommen, 10 Pfund gekörntes Zinn gegeben werden. Es ist leicht einzusehen, dass hierbei eine Masse erhalten wird, die weit mehr Natron enthält als einem normalen Salze von

Zinnsäure mit dieser Basis entspricht. Die Masse kann, wie sie aus dem Ofen kommt, verbraucht werden, oder sie wird gelöst und die klare Lösung abgedampft.

Ein anderes, ebenfalls auf die Benutzung metallischen Zinns sich gründendes Verfahren, wobei aber als Oxydationsmittel Bleiglätte oder schwefelsaures Bleioxyd, wie es als Nebenproduct von den Zeugdruckereien sich ergiebt, benutzt wird, und welches im Erhitzen von Aetznatron mit Zinn und dem Bleioxyd besteht, muss, da das Bleioxyd auch bei Zinnüberschuss sich in Natron löst, ein minder reines Product liefern, zumal wenn schwefelsaures Bleioxyd gebraucht wird, dessen Schwefelsäure in das Product eingeht. Diesen Methoden entgegen hat Young sich in England ein anderes Verfahren patentiren lassen, welches die Benutzung des natürlichen Zinnsteins, des gerösteten Bergzinns, das man Schwarzzinn heisst, zu Grunde liegt. Young bringt dieses pulverförmige Schwarzzinn mit seiner $2^1/_2$fachen Menge Aetznatronlauge von ungefähr 22 Proc. Natrongehalt zusammen, rührt stark um, erhitzt bis das Wasser sämmtlich verdampft ist, und schmilzt zuletzt bei 250 bis 300° C. Dabei geht der grösste Theil des Schwarzzinns mit dem Natron in Verbindung; die Masse wird gelöst und die klare Lösung, vom Bodensatz abgegossen, abgedampft. Dies ist wohl unter dem Gesichtspunkt der Oekonomie die bessere Methode. Es soll aber, wie englische Zeugdrucker versichern, das Präparat die unangenehme Eigenschaft an sich haben, dass die Zinnsäure bei längerer Aufbewahrung des Salzes in eine andere Modification übergeht, und beim Uebergiessen des Salzes mit Wasser ungelöst bleibt.

Häufig bereiten sich die Fabrikanten eine Präparirsalzlösung durch Fällen von Zinnchlorid und Wiederlösen des Zinnsäurehydrats in Aetznatronlauge.

Der Zinngehalt des käuflichen, auf dem Continent meist nach Mercer's Vorschrift dargestellten Präparirsalzes ist äusserst schwankend, zuweilen enthält es nicht mehr als 24 Proc. Zinnsäure.

Die Anwendung des Präparirsalzes ist eine sehr mannigfaltige, gewöhnlich werden die Zeuge durch eine Auflösung desselben gezogen und um die Zinnsäure auf der Faser abzuscheiden, nachher durch ein verdünntes Säurebad genommen. *B—y.*

Prasem (von πράσιος, lauchgrün), ein lauchgrüner Quarz (s. d.), dessen Farbe von fein eingemengter Hornblende herrührt. Findet sich unter anderem, derb und krystallisirt, bei Breitenbrunn in Sachsen. Dem Prasem nahe verwandt ist das Plasma (s. d.). *Th. S.*

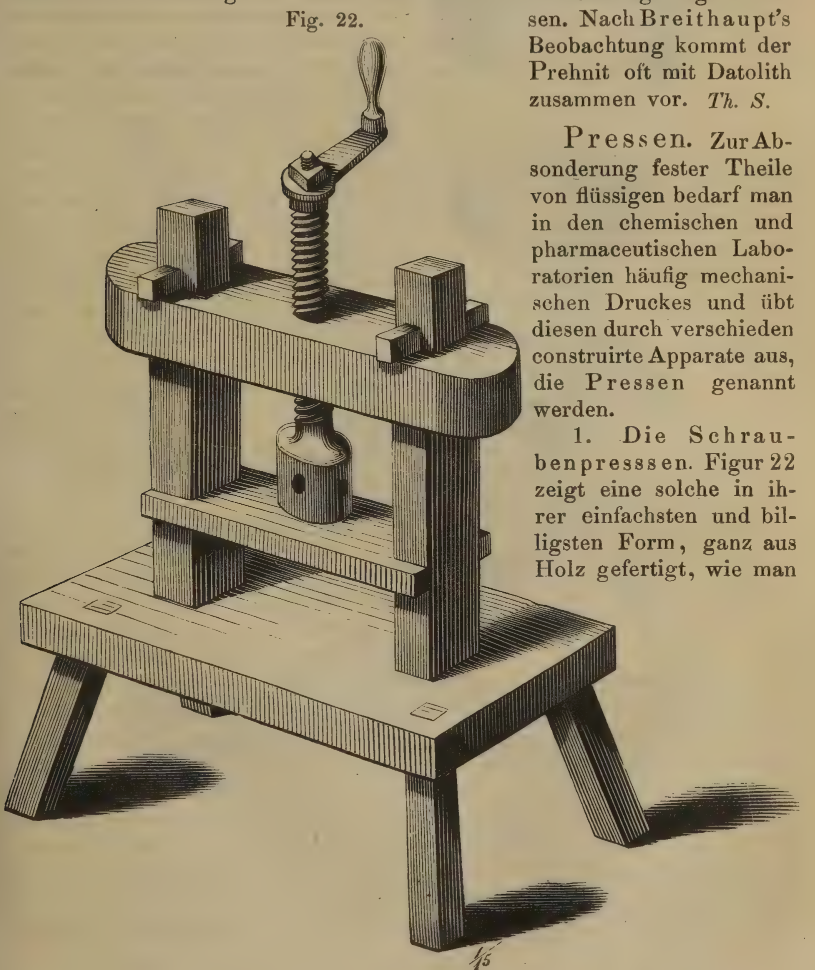
Praseolith (wegen seiner lauchgrünen Farbe so genannt), ein zur Cordierit-Gruppe gehöriges Mineral von Brewig in Norwegen. Man sehe den Artikel Pinit. *Th. S.*

Predazzit, ein zu Predazzo in Tyrol als Gebirgsmasse auftretendes Mineral, welches nach Petzholdt aus $2(CaO . CO_2) + MgO . HO$ besteht. Es hat vollkommen das Ansehen eines krystallinisch körnigen Kalksteins ist jedoch etwas härter und besitz ein specif. Gewicht 2,634. Unter dem Predazzit findet sich, nach Roth, ein verwandtes Gestein gelagert, aus $CaO . CO_2 + MgO . HO$ bestehend, Pencatit von Roth genannt. Es ist von grossem Interesse, diese Mineralien in der Nachbarschaft von Dolomiten auftreten zu sehen. Schwerlich kann man annehmen,

dass sie aus Dolomit entstanden, wohl aber, dass sie gewissermaassen als Dolomit zu betrachten sind, bei deren — unter Gegenwart von Wasser vor sich gegangenen — Bildung es an hinreichender Kohlensäure fehlte.
Th. S.

Prehnit. Dies zur Classe der Zeolithe (s. d.) gehörige Mineral wurde nach einem holländischen Obersten v. Prehn benannt, der es zuerst vom Cap der guten Hoffnung nach Europa brachte. Später hat man es auch an vielen anderen Orten gefunden. Seine chemische Constitution wurde besonders durch Gehlen, Walmstedt, Regnault, Leonhard und Amelung ermittelt. Es ergiebt sich daraus, dass der Prehnit eine Verbindung $2\ CaO . SiO_3 + Al_2O_3 . SiO_3 + HO$ ist, entsprechend einer Zusammensetzung von 44,4 Kieselerde, 24,6 Thonerde, 26,7 Kalkerde und 4,3 Wasser. In einigen Prehniten ist ein Theil der Thonerde durch Eisenoxyd ersetzt. Es ist dieser Zeolith durch seine Härte (grösser als die des Feldspaths) und durch seine schwierige Angreifbarkeit durch Säuren ausgezeichnet. Von erhitzter Salzsäure wird er nur nach vorherigem Glühen oder Schmelzen vollständig aufgeschlossen. Nach Breithaupt's Beobachtung kommt der Prehnit oft mit Datolith zusammen vor. *Th. S.*

Fig. 22.



Pressen. Zur Absonderung fester Theile von flüssigen bedarf man in den chemischen und pharmaceutischen Laboratorien häufig mechanischen Druckes und übt diesen durch verschieden construirte Apparate aus, die Pressen genannt werden.

1. Die Schraubenpresssen. Figur 22 zeigt eine solche in ihrer einfachsten und billigsten Form, ganz aus Holz gefertigt, wie man

sie noch häufig in Apotheken trifft, in $^1/_{15}$ natürlicher Grösse dargestellt. Die Schraube geht mit einem Ansatz an ihrem unteren Ende in der Pressplatte. Eine von unten eingelassene Schraube verbindet diese mit der Pressspindel, wodurch sie gehoben wird, wenn man zurückschraubt. Die von den Ständern in einer bestimmten horizontalen Stellung erhaltene Pressplatte verhindert, dass die Pressspindel eine seitliche Biegung erleidet, wenn auch der zu pressende Gegenstand nicht ganz gleich dick ist.

Die zu pressenden Substanzen sind meist der Art, dass man sie am besten in starke leinene Tücher einschlägt und diese in ein Gefäss einlegt, um die ablaufende Flüssigkeit sammeln zu können.

Zweckmässig bedient man sich hierzu einer runden cylindrischen Pfanne, die am Boden einen Ausguss besitzt, Fig. 23. Häufig wird dieselbe ganz aus Zinn gefertigt; dauerhafter ist es aber, dieselbe $^1/_2$ Zoll dick aus Messing zu giessen und stark zu verzinnen. In diese Pfanne passt eng anschliessend ein zweitheiliger zinnerner Ring, Fig. 24, eben so dick, auf seiner Aussenseite mit vielen $^1/_8$ Zoll tiefen senkrechten Cannelirungen versehen, von denen aus möglichst viele kleine Löcher durchgebohrt sind. Eine auf gleiche Weise mit Löchern und Cannellirungen versehene Platte wird auf den Boden der Pfanne vor dem Einsetzen des Ringes gelegt, Fig. 25. Nachdem die Platte und der Ring eingesetzt worden, breitet man ein Tuch über die Pfanne aus, füllt dieses mit dem zu pressenden Brei oder Pulver, schlägt es zusammen, drückt es sorgfältig überall gegen den Ring, wodurch das Zerplatzen der Tücher thunlichst beschränkt wird und setzt dann den Pressklotz, Fig. 26. auf, der mindestens etwas höher seyn muss als die Pfanne, damit diese unter keinen Umständen von der Pressplatte gedrückt wird; der Pressklotz besteht aus Holz, ist ganz mit Zinn überzogen und passt ziemlich genau in den Ring. Dieser ist an seiner oberen Kante ebenso wie der Pressklotz und die Platte mit ein paar grösseren Löchern zu versehen, damit er leicht aus der Pfanne ausgenommen werden kann, indem man in die Löcher ein Paar eiserne Haken einsetzt und hebt. Diese Haken sind wie gewöhnliche Schlüssel mit grossem Ring geformt und haben statt des Bartes einen Zapfen. Durch Ausziehen des Charnierstiftes öffnet sich der herausgenommene Ring und der Presskuchen fällt heraus, von dem es dann keine Schwierigkeit hat, das Presstuch abzuziehen. Genähte Presssäcke sind überall nicht zu empfehlen, am wenigsten bei dieser Einrichtung, wo das Ein-

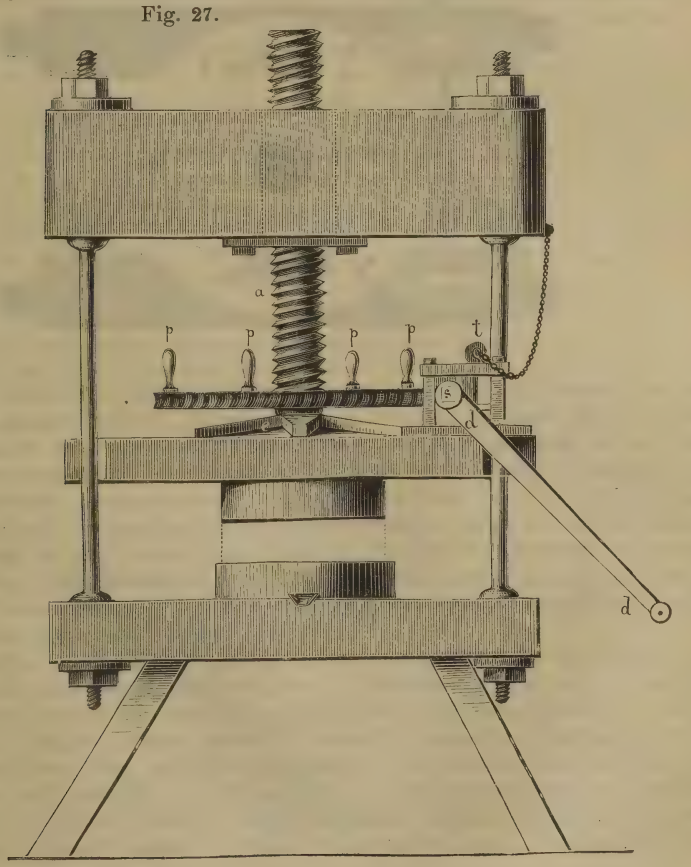

Fig. 23. Fig. 24. Fig. 25. Fig. 26.

füllen in die Tücher noch bequemer als in die Säcke zu bewerkstelligen ist, und kein dichtes Anliegen des Sackes an die Wände des Ringes bewirkt werden kann.

Dicke Lagen von Substanz lassen sich in der Mitte nicht vollständig auspressen; es ist daher zweckmässiger, nachdem man die erste Einlage etwas zusammengedrückt hat, eine verzinnte Eisenscheibe darauf zu legen und in ein zweites Presstuch eine zweite Portion einzuschlagen, die man dann ebenfalls zusammenpresst. Ist die Pfanne hoch, so kann man bisweilen auf diese Weise mit Vortheil vier Presskuchen auf einmal erhalten und der Flüssigkeit um so mehr Zeit lassen auszulaufen, was bei vielen Substanzen, auch wenn die Presse sehr kräftig wirkt, doch nur nach längerer Zeit vollendet ist. Eine Presse mit hölzerner Schraube wird nicht sehr kräftig wirken, besonders weil die Reibung gar zu gross ist, ausserdem verdirbt sie durch Wechsel von Feuchtigkeit und Trockniss leicht. Man würde daher obige Presse schon sehr verbessern, wenn man in den oberen Querbalken eine äusserlich sechsseitig pyramidal geformte messingene Mutter mit der breiten Seite nach unten einsetzte und durch dieselbe eine Schraube aus Gussstahl führte.

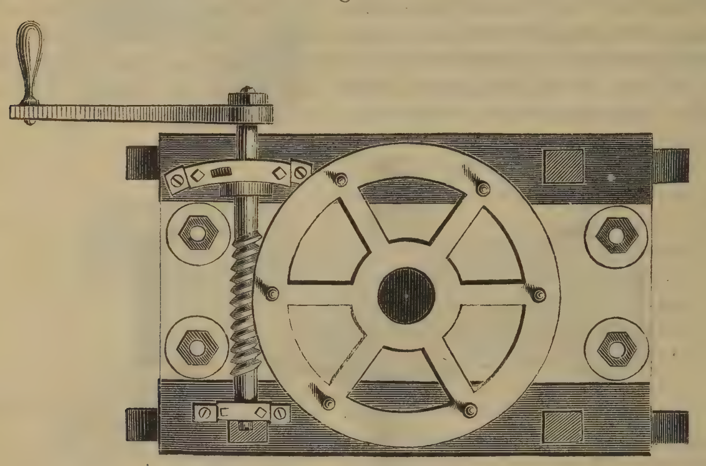
Besser ist es, die ganze Presse aus Eisen zu bauen. Eine sehr kräftig wirkende Presse erhält man, wenn dieselbe nach Fig. 27. con-

Fig. 27.



struirt wird. Der Presstisch, die Pressplatte, sowie der Querbalken, worin die messingene Mutter für die grosse Pressspindel steckt, werden am besten aus starkem Gusseisen gebildet, dessen Widerstand durch aufgegossene Rippen vermehrt wird, ohne die Masse allzusehr zu vergrössern. Ersterer und letzterer werden durch vier schmiedeiserne Säulen fest verbunden, welche der Pressplatte zugleich als Führung dienen. Auf dem unteren Ende der Spindel ist ein eisernes Rad aufgesetzt, welches an seinem Rande mit Zähnen versehen ist. Die Schraube ohne Ende *s* greift in die Zähne und wird durch die langen Hebel *d* bewegt. Anfangs, wo man keiner grossen Kraft bedarf, sowie beim Oeffnen der Presse, würde man viel Zeit verlieren, wenn man den Umgang der Pressspindel durch die Schraube ohne Ende vermitteln wollte, was nur der Kraftvermehrung halber einen Zweck hat. Deshalb ist, wie Fig. 28. zeigt, die Schraube ohne Ende so in ihre Lager gelegt, dass sie leicht

Fig. 28.



aus den Zähnen des Rades ausgerückt werden kann, indem man den Keil *t*, Fig. 27, auszieht, wodurch es möglich wird, das Lager gegen die Säule hin zu rücken und das Eingreifen der Zähne des Rades aufzuheben. So gestellt, kann man an den Griffen *p* die Spindel leicht und schnell drehen. Die Wirkung einer solchen Presse ist enorm gross, wenn man an dem Hebel *d* dreht. Wird der Hebel 10mal so lang als der Halbmesser der Schraube ohne Ende gemacht und dieser ein Steigungsverhältniss von $^1/_{10}$ ihres Umfanges gegeben, so vervielfältigen diese beiden Maschinentheile die Kraft, mit der der Hebel *d* gedreht wird, um $10 \times 10 = 100$mal. Hat die Pressspindel dasselbe Steigungsverhältniss wie die Schraube ohne Ende, und das Rad einen zehmal so grossen Halbmesser wie die Pressspindel, so steigern diese beiden Maschinentheile die Kraft, mit der die Schraube ohne Ende auf die Zähne des Rades wirkt, ebenfalls auf das 100fache. Wird nun weiter mit einer 100 Pfd. entsprechenden Kraft auf den Hebel gedrückt, so wird der Druck, welchen die Presse ausübt, $100 \times 100 \times 100 = 1$ Million Pfd. seyn, wovon allerdings die Kraft abzurechnen ist, welche durch die Reibung verloren geht, was bedeutend ist. Die Wirkung dieser Pressen

ist vorzüglich; das langsame Vorrücken der Spindel lässt den auszupressenden Flüssigkeiten Zeit auszufliessen, die Presstücher zerreissen nicht und man erhält Alles, was auspressbar ist, wenn man die Lagen der auszupressenden Substanz nicht zu dick wählt, sondern lieber, wie oben beschrieben, mehrere Tücher füllt und durch eiserne verzinnte Platten trennt.

Um mit dieser Presse Substanzen auszupressen, z. B. die ölreichen Saamen, welche warm erhalten werden sollen, wird ein Ring von Gusseisen, der etwa $1/2$ Zoll Wandstärke und 2 Zoll mehr Durchmesser als die Pressschale bei gleicher Höhe hat, angefertigt. Der obere und untere Rand desselben wird horizontal geschliffen, und an der unteren Seite ist ein Raum ausgespart, durch welchen der Ausguss der Pressschale hervorragt, wenn der Ring herumgestellt wird. Diese Oeffnung hat einen nach innen einen Zoll vorstehenden Rand, der gegen die Pressschale schliesst, wenn man dieselben auf der entgegengesetzten Seite durch einen kurzen Keil, der sich zwischen sie selbst und den Ring klemmt, eintreibt. Der gusseiserne Ring steht auf der Pressplatte auf einem Pappring oder besser auf einem Ring von vulkanisirtem Kautschuk. Einen eben solchen aber breiteren legt man oben auf, so dass er den Rand des eisernen Ringes und der Pressschale bedeckt, und hierauf noch einen flachen gleich grossen Ring von Schmiedeisen. Der dichte Verschluss des Apparates wird bewirkt, indem man in drei Schraubenlöcher, welche dicht an den Ring in den Presstisch gebohrt sind, drei Stäbchen einschraubt, die auch an ihren oberen Enden mit Gewinden versehen sind. Schraubt man hierauf, nachdem man Blechscheiben übergesteckt hat, etwas grosse Muttern, so drücken diese den oberen schmiedeisernen Ring auf die Pressschale und den eisernen Ring, sowie diesen auf den Presstisch mit Hülfe der Kautschukdichtungen fest an. Der eiserne Ring hat an der einen Seite in der Nähe des oberen Randes, an der anderen in der Nähe des unteren Randes ein $1/2$ zölliges Loch, in welches man ein Messingröhrchen dicht eingesetzt hat. Ersteres dient, um daran ein vulkanisirtes Kautschukrohr zu befestigen, durch welches Dampf zwischen den Ring und die Pressschale geleitet wird, letzteres zur Ableitung des überschüssigen Dampfes, der zugleich das meiste condensirte Wasser mit reisst, weil die Oeffnung in der Nähe des Bodens sich befindet. Wohlfeiler und einfacher ist es, die ganze Pressschale mit einem $1/2$ Zoll abstehenden Mantel von Weissblech oder Zink umlöthen zu lassen, der, wenn man auch nicht der Erwärmung bedarf, kein grosses Hinderniss für die bequeme Handhabung der Pressschale bietet und in den man auf gleiche Weise, wie vorher beschrieben wurde, Dämpfe leiten oder auch heisses Wasser eingiessen kann, wenn man das Abzugsrohr verschliesst und das Zuleitungsrohr aufwärts biegt, um einen Trichter aufsetzen zu können.

Ihrer Einfachheit und leichten Anfertigung halber noch immer sehr viel angewandt sind die zweischraubigen Pressen, Fig. 29. (s. f. S.), in $1/20$ natürlicher Grösse dargestellt. Das ganze Gestell ist aus trockenem Eichenholz gefertigt und wird mehrere Male mit heissem Leinöl getränkt. Der hintere lose aufliegende Pressbalken *b* ist, wie Fig. 30 (s. f. S.) deutlicher zeigt, durchbohrt, um die Schrauben hindurch stecken zu können. Er wird an dieser Stelle mit starken Eisenscheiben hinterlegt, hinter welcher Eisenkeile die durchlochten Schraubenbolzen

festhalten, jedoch so, dass sie in den ovalen Löchern sich ein wenig seitlich bewegen können, damit sie, falls die eine oder andere Schraube mehr oder weniger angezogen wird, keine Biegung erleiden, sondern nur ihre senkrechte Stellung gegen die Pressbalken verändern, was jedoch thunlichst zu vermeiden bleibt. Der vordere Pressbalken ist ebenfalls mit einer Eisenschiene verstärkt, durch welche die Schrauben lose hindurchgehen. Auf diese wird eine Scheibe von weichem, geschliffenem Stahl geschoben und dann erst die messingenen Muttern aufgeschraubt, um die Reibung beim Anziehen der Mutter zu verringern. Damit die Mutter sich von dem festliegenden Pressbalken *a* beim Aufschrauben der Presse nicht entfernen könne, und damit der Pressbalken *b* sicher zurückgeschoben werde, hat jene eine Rinne, in welche ein an das Gestell befestigter eiserner Ansatz eingreift, wie Fig. 30. zeigt. Zwischen beide Schrauben werden die Pressplatten auf die Pressbalken aufgehängt. Ihre Form ist aus Fig. 29. genau zu erkennen. Man fertigt sie aus Gusseisen und belegt sie mit Zinn. Für Substanzen, welche die Metalle angreifen, kann man sich leicht Pressplatten aus Holz anfertigen lassen. Ein Stift auf der oberen Seite der Pressbalken hält die mit einem Loche in ihrem horizontalen Theile versehenen Platten fest, damit sie nicht herabfallen.

Fig. 29.

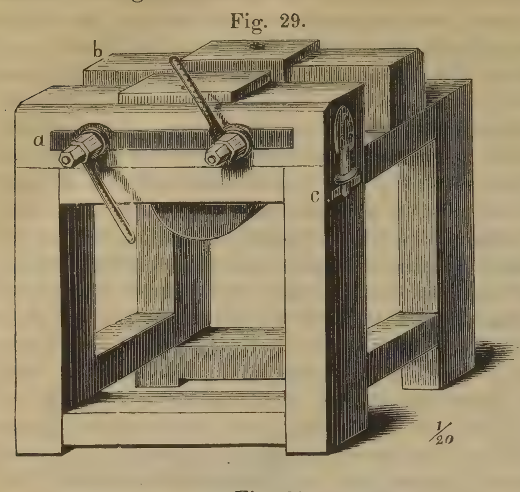


Fig. 30.

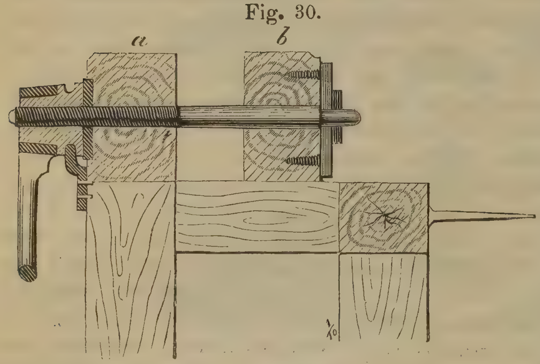
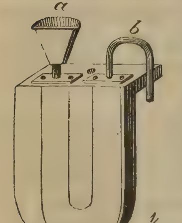


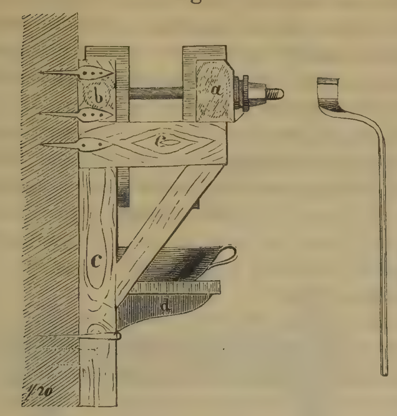
Fig. 31.



Um mit heissen Platten pressen zu können, fertigt man dieselben aus Gusseisen und spart darin einen hufeisenförmigen Canal aus, wie Fig. 31 zeigt, den man mit heissem Wasser füllen oder durch den man Dampf leiten kann. Man giebt diesen Platten eine Breite von 1 Fuss, eine Höhe von $1^1/_4$ Fuss, eine Dicke von $1^1/_2$ Zoll, die Wandstärke beträgt überall $^1/_2$ Zoll, es bleibt also für das heisse Wasser ein Raum von ½ Zoll Dicke und 4 Zoll Breite, wenn man die Wand zwischen beiden Canälen 3 Zoll breit macht.

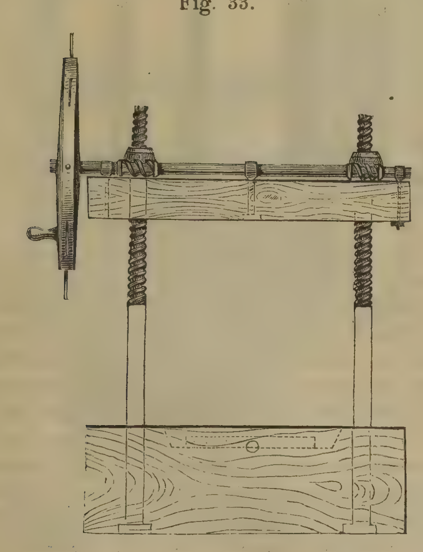
Eine weniger Raum erfordernde Form des Gestelles der zweischraubigen Presse zeigt Fig. 32. Sie ist aber nicht ganz leicht an der Wand zu befestigen. Der kleine Tisch *d* ist nicht mit dem Gestell, sondern nur mit der Wand verbunden.

Fig. 32.



Bei den abgebildeten Pressen werden die Muttern erst durch zwei kurze Hebel, welche zwischen den Schrauben durchgehen, angezogen, wenn aber grössere Kraft erforderlich wird, setzt man abwechselnd auf die eine und andere Mutter einen $3^1/_2$ Fuss langen Hebel auf, der stark gekröpft ist, damit er auch vor den bereits weit vorstehenden Schrauben vorbei gehen kann. Dabei ist ein ungleiches Anziehen der Schrauben nicht zu vermeiden. Es hilft dies allerdings die Wirkung der Presse verstärken, indem die Schraube, welche gerade angezogen wird, auf den hinteren Pressbalken wie auf einen einarmigen Hebel wirkt, dessen Drehungspunkt in der zweiten Schraube liegt. Aber diese Wirkung ist für die Schrauben selbst nachtheilig. Man versieht deshalb die beiden Schraubenmuttern an ihrem äusseren Umfang mit Zähnen, und lässt sie (Fig. 33) durch zwei auf einer Axe sitzende Schrauben ohne Ende bewegen, wodurch sie gleichmässig angezogen werden und noch eine Kraftvermehrung erzielt wird. An dem einen Ende der Axe sitzt ein Rad, dessen Speichen durch die Felgen reichen und als kräftige Hebel benutzt werden, während näher an der Axe eine Kurbel sitzt, welche die rasche Bewegung beim Oeffnen der Presse gestattet. Viel besser ist die Einrichtung, wenn man ein Paar grosse Zahnräder auf die Muttern schiebt, welche nur so viel Raum zwischen sich lassen, dass ein mit wenigen Zähnen versehenes kleines Rad in die Mitte zwischen beide mit paralleler Axe eingesetzt, in beide eingreift. Auf die Axe dieses Triebrades wird der Krafthebel aufgesetzt. Diese Bewegung ist sehr gleichmässig, der Apparat dauerhaft, und gestattet grosse Kraftvermehrung, um so viel als der Durchmesser der beiden Räder auf den Muttern grösser ist als der des Triebrades.

Fig. 33.



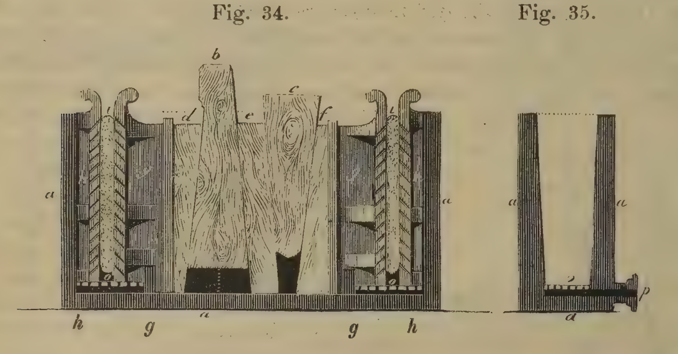
Die Schraube ist der wichtigste Bestandtheil aller dieser Pressen, man soll daran nicht sparen und das beste Schmiedeisen, oder noch lieber guten Gussstahl dazu verwenden. Man hat viel darüber gestritten, ob ein im Durchschnitt dreieckiger oder viereckiger Faden des Gewindes vorzuziehen sey. Handelt es sich um Holzschrauben, so kann nur der erstere gewählt werden, bei gutem zähen Eisen oder Stahl möchte aber wohl der letztere vorzuziehen sein, denn bei hinreichender Breite und genügender, Dreiviertel der Dicke der Schraubenspindel betragender Höhe der Mutter möchte wohl an kein Abreissen der Gewinde zu denken seyn, wohl aber hat man zu beachten, dass die Reibung der Mutter und der Spindel bei dreieckigem Faden ungleich grösser ist als bei viereckigem. Eine Steigung des Gewindes von $^1/_{15}$ — $^1/_{20}$ des Umfanges ist nicht zu gross.

Die Muttern giesst man aus gutem Messing mit Zusatz von $^1/_2$ Proc. Blei, wodurch man einen dichteren Guss erzielt.

2. Keilpresse. Diese Art von Presse, welche früher allgemeine Anwendung in den Oelfabriken fand, ist jetzt fast vollständig von der hydraulischen Presse, von der weiter unten die Rede seyn wird, verdrängt. Ihre Anschaffungs- und Erhaltungskosten sind aber sehr gering, deshalb besteht sie noch hier und da.

In einem grossen Klotz von Eichenholz wird ein viereckiger Raum von der durch die Zeichnungen Fig. 34. u. 35. erkennbaren Form aus-

Fig. 34. Fig. 35.

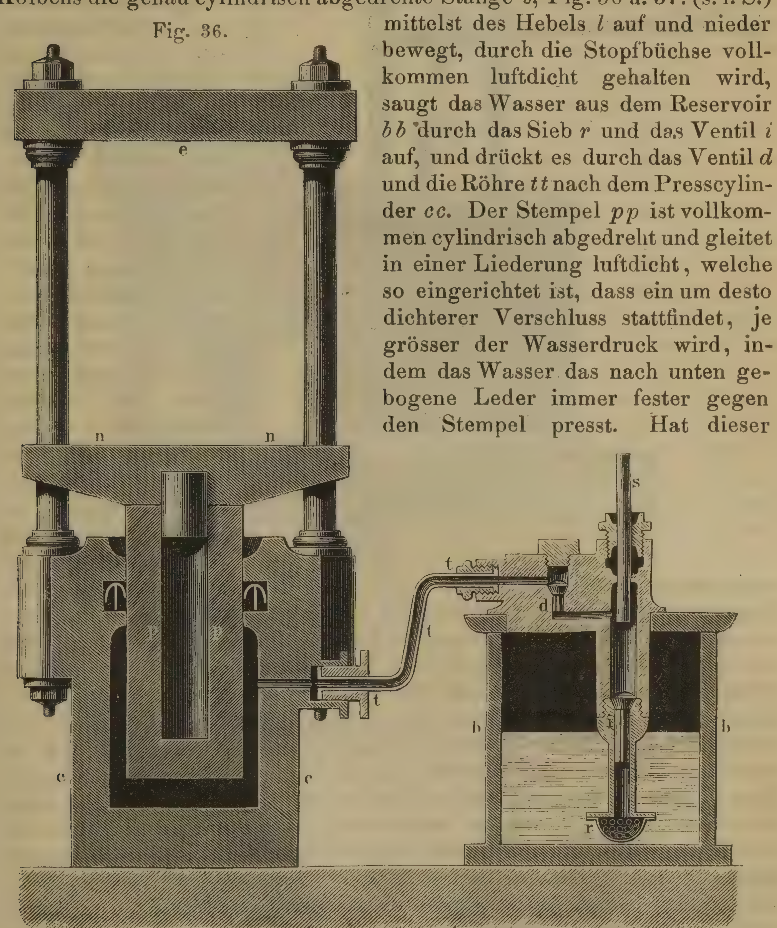


gestemmt, oder man lässt einen sehr starken Kasten von Eisen *a* giessen, legt in diesen die durchlöcherten Platten *o o* ein, stellt darauf die ebenfalls durchbohrten, mit starken Rippen versehenen, eisernen Pressplatten *g h* und bringt zwischen diese in Presssäcken *i i* die auszupressende Substanz, stellt die Holzkeile *b c d e* zwischen den inneren Pressplatten auf und lässt den Keil *c* durch Stampfen, die durch eine Welle mit Daumen gehoben werden, eintreiben. Bei der hierdurch bewirkten Annäherung der Pressplatten wird die Substanz, welche in die Presssäcke eingefüllt wurde, kräftig zusammengedrückt, die Flüssigkeit läuft durch die Löcher der Pressplatten und der Grundplatten ab und sammelt sich auf dem Boden des Kastens, von wo sie durch die Tülle *p* abgeleitet wird. Nach vollendeter Pressung wird der umgekehrte Keil *b* ebenfalls durch Schläge des Stampfers niedergetrieben und dadurch die Presse leicht gelöst. Das geräuschvolle und stossweise Betreiben dieser Pressen macht sie sehr unangenehm.

3. Die hydraulische oder Brahmah-Presse ist heutzutage

in allen Fabriken, wo man sich der Pressen überhaupt bedient, der am gewöhnlichsten verwandte Apparat, wegen seiner grossen Leistungsfähigkeit und seiner gleichmässigen Wirkung. Er ist aber allerdings künstlicher zu verfertigen und bedarf einer sorgfältigeren Behandlung als die Schraubenpressen. Wo man nicht regelmässigen Gebrauch davon macht, hat man vor dem Rosten und im Winter vor dem Frieren des Wassers sich sehr zu hüten. Diese Gründe mögen seine Anwendung in den Apotheken sehr beschränken. Beidem könnte jedoch durch Anwendung von Oel statt Wasser vollkommen abgeholfen werden. Nur wird das Oel allmälig zähe, dadurch unbrauchbar und kostspielig. Die Wirkung dieser Pressen beruht auf der gleichförmigen Fortpflanzung des Druckes durch Flüssigkeiten. Eine kleine Saug- und Druckpumpe, in der statt des Kolbens die genau cylindrisch abgedrehte Stange *s*, Fig. 36 u. 37. (s. f. S.) mittelst des Hebels *l* auf und nieder bewegt, durch die Stopfbüchse vollkommen luftdicht gehalten wird, saugt das Wasser aus dem Reservoir *bb* durch das Sieb *r* und das Ventil *i* auf, und drückt es durch das Ventil *d* und die Röhre *tt* nach dem Presscylinder *cc*. Der Stempel *pp* ist vollkommen cylindrisch abgedreht und gleitet in einer Liederung luftdicht, welche so eingerichtet ist, dass ein um desto dichterer Verschluss stattfindet, je grösser der Wasserdruck wird, indem das Wasser das nach unten gebogene Leder immer fester gegen den Stempel presst. Hat dieser

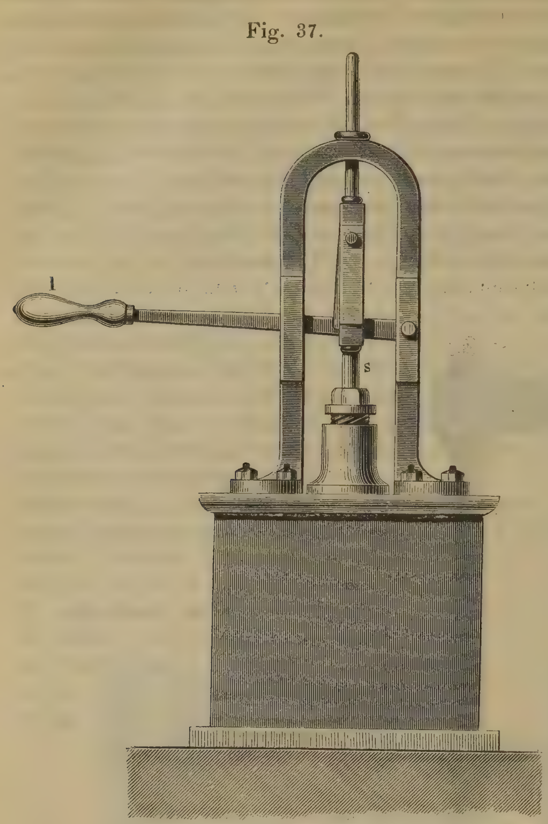
Fig. 36.



Stempel eine 100mal so grosse Grundfläche als der kleine Stempel *s* in der Druckpumpe, so wird er, abgesehen von den unvermeidlichen Reibungswiderständen, einen 100mal so grossen Druck gegen die Platte *nn*

ausüben, als der ist, welcher auf den Stempel *s* wirkt. Jede Masse, welche sich zwischen der Platte *n* und der mit dem Körper des Presscylinders *c* durch die Säulen unbeweglich verbundene Platte *e* befindet, wird ebenfalls den hundertfachen Druck erleiden. Wenn nun der einarmige Hebel von seinem Drehungspunkte bis zu seiner Verbindung mit dem Kolben nur $^1/_{12}$ der Länge besitzt, welche er bis zu dem Handgriffe misst, so kann ein Mann wohl 1000 Pfd. Druck auf den Stempel *s* ausüben, also auch den Stempel *p* mit 100,000 Pfd. durch Hülfe der Druckpumpe gegen die zu pressende Substanz drücken. Hat man eine zweite ganz gleiche Druckpumpe neben der ersteren stehen, deren Stempel *s* nur $^1/_4$ der Grundfläche besitzt wie der vorher beschriebene, so wird man, wenn die erstere ausser Thätigkeit gesetzt worden, die zweite aber statt dieser benutzt wird (was leicht durch Oeffnen und Schliesen von ein Paar Hähnen geschehen kann) mit Anwendung derselben Kraft am Pumpenhebel einen vierfachen Druck gegen den Pressstempel ausüben, dem obigen Beispiele gemäss also mit 400,000 Pfd. Kraft die zu pressende Substanz drücken, allerdings aber durch jeden Pumpenstoss nur $^1/_4$ des Wassers nach dem Presscylinder schaffen, wie bei Anwendung der ersten Pumpe, also auch diesen nur $^1/_4$ des Weges zurückzulegen zwingen. Durch Anbringung von zwei Druckpumpen, einer grösseren und einer kleineren, wird man daher anfänglich, so lange wenig Widerstand vorhanden, rasch die Pressplatte steigen lassen, dann aber die grössere ausser Thätigkeit setzen, und die kleinere Pumpe in Anwendung bringen, wodurch man mit Aufwand von nur geringer Kraftanstrengung einen enormen Druck ausüben kann. Es ist grosse Sorgfalt darauf zu verwenden, dass nur ganz reines Wasser in diesen Pumpen benutzt werde, da sonst die Ventile und auch die Kolben leicht undicht werden. Dies hat keine besondere Schwierigkeit, weil fortwährend dasselbe Wasser gebraucht wird. Die Einrichtung ist nämlich so getroffen, dass das

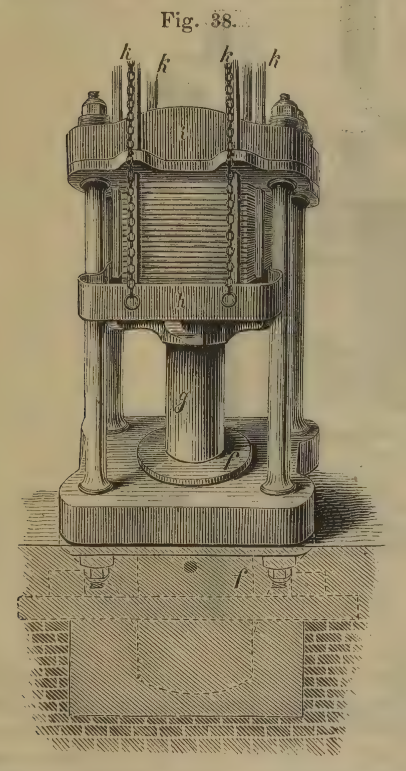
Fig. 37.



Wasser, welches in den Presscylinder gedrückt wurde, um den Kolben *pp* zu heben, durch Aufschrauben eines Verschlusses wieder in das Reservoir *bb* zurückläuft. Es ist ferner ein Ventil vorhanden, welches sich öffnet und dem Wasser, welches die Druckpumpe nach dem Presscylinder zu treiben strebt, einen Ausgang gestattet, sobald der normale Druck in letzterem erreicht ist, für den die Stärke der Presse berechnet wurde, oder den man durch Verminderung der Belastung des Ventils bestimmt hat. Die Ventile müssen so eingerichtet seyn, dass sie sehr leicht herausgenommen und nachgeschmirgelt werden können, wenn dies erforlich wird.

In den Rübenzuckerfabriken, wo man oft bis zu 40 und mehr Presstücher mit den Rübenbrei gefüllt mit zwischengelegten Blechtafeln auf einmal in die Presse aufstapelt, hat man durch das Kopfende der Presse Fig. 38 *i* lose hindurch gehende Stangen *kk*, welche sich in die Pressplatte *h* einstecken lassen und zur Erhaltung des Presssatzes in verticaler Stellung dienen. Beim Füllen wie beim Entleeren der Pressen werden die vorderen beiden Leitstangen *k*, an den oben über eine Rolle laufenden Ketten in die Höhe gezogen und sind daher bei der Arbeit nicht im Wege, verhindern aber heruntergelassen jedes Ausweichen der Pressstösse während des Pressens. In den Stearinsäure-Fabriken benutzt man meist liegende Pressen, in denen die Presssäcke zwischen hohle Platten, in welche Dampf geleitet wird, in einen liegenden Kasten ähnlich dem der Keilpresse, eingehängt werden; die Stempel der hydraulischen Presse wirken dann in horizontaler Richtung. Die grösste hydraulische Presse, welche bis jetzt wohl zur Anwendung gekommen ist, hat gedient, um die kolossalen Röhren zu heben, woraus die Britannia-Brücke über den Menai Canal gebaut ist. Das Gewicht der ganzen Presse beträgt ungefähr 1500 Ctr., der Durchmesser des Pressstempels 20 Zoll, er konnte 6 Fuss aufsteigen und musste ein todtes Gewicht von $2^1/_4$ Million Pfd. heben. Jeder Quadratzoll des Presscylinders hatte einen Druck von ohngefähr 8000 Pfd. auszuhalten. Eine Dampfmaschine von 15 Pferdekraft war im Stande in einer halben Stunde soviel Wasser durch die Druckpumpen in die Presscylinder zu treiben, dass das ungeheure Gewicht 6 Fuss gehoben wurde.

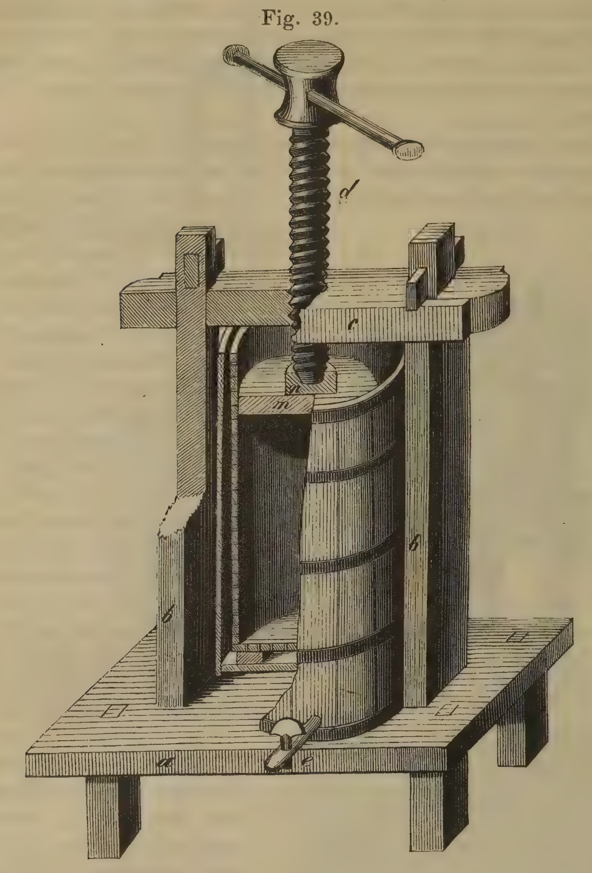
Fig. 38.



4. Extractpresse. Wenn man grössere Mengen von Wurzeln,

Kräutern u. dergl., behufs der Bereitung von Extracten mit Wasser auszuziehen veranlasst ist, wie dies in den Apotheken häufig vorkommt, so ist diese Arbeit sehr mühsam in den gewöhnlichen Pressen auszuführen. Mohr hat eine für diesen Zweck in jeder Beziehung genügende Einrichtung vorgeschlagen. Fig. 39. zeigt dieselbe in $^1/_{15}$ natürlicher

Fig. 39.



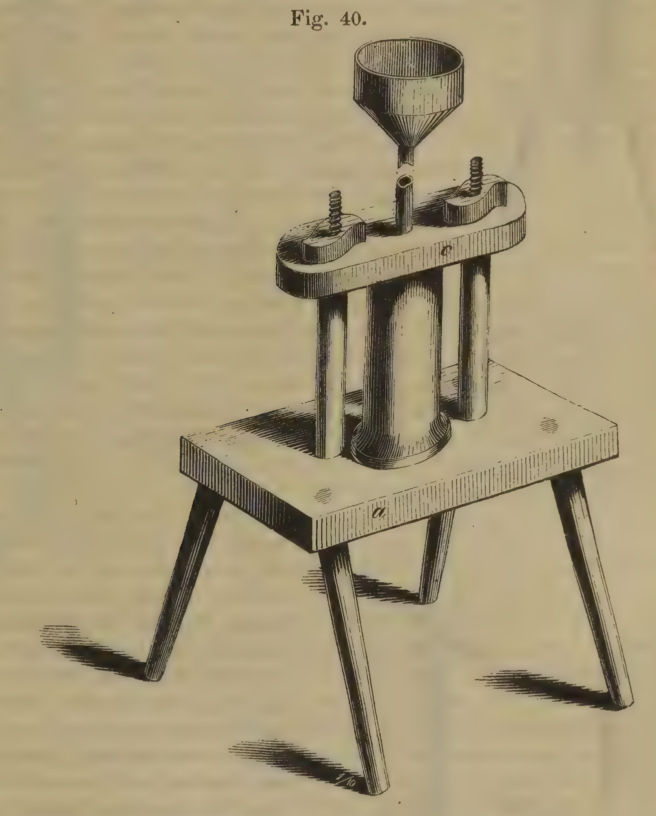
Grösse. Zwei Fässer mit geraden Dauben stehen unter einem Galgen aus starken Bohlen von Eichenholz, dessen Querstück eine starke hölzerne Schraubenspindel trägt. Das innere Fass ist nur wenig kleiner als das äussere, aber mit vielen Löchern durchbohrt und äusserlich mit senkrechten Rinnen versehen, es steht auf einem durchlöcherten Boden, unter dem ein Paar Leisten liegen; durch den Hahn *e* kann die ablaufende Flüssigkeit abgezapft werden. Man füllt das innere Fass mit der auszuziehenden zerkleinerten Substanz, die man am besten in einen Sack von grober Leinwand gepackt hat, und feuchtet sie genügend mit heissem oder kaltem Wasser an, legt die Deckplatte *m* aus starkem Eichenholz auf, dann den Holzklotz *n* quer auf die Richtung der Fasern der Deckplatte *m* und stellt die Schraube darauf, ohne zu pressen. Nachdem das Wasser 24 Stunden eingewirkt hat, zieht man die Schraube allmälig an, und läst die abgepresste Flüssigkeit durch *e* ablaufen.

Sollte es erforderlich seyn, so kann man die aus dem Sacke genommene Substanz zerkleinern und nochmals mit Wasser übergiessen, in vielen Fällen lohnt dies jedoch keinesweges.

5. Deplacirungs- oder Verdrängungs-Apparate, Real'sche, Rommershausen'sche Presse u. s. w. Ueber die Anwendung dieser Apparate im Allgemeinen zur Extract- und Tincturenbereitung s. Extract. Bd. II, S. 1095. Hier sollen nur einige dieser Apparate genauer beschrieben werden, welche besonders zweckmässig construirt erscheinen.

Die Real'sche Presse, nach einer von Mohr angegebenen Bauart, zeigen die Fig. 40 und 41 (s. f. S.). Ein metallner, innen stark

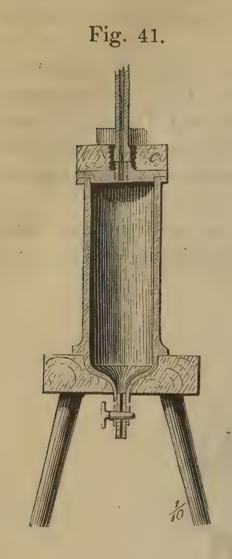
Fig. 40.



verzinnter, unten zu einem Trichter verjüngter und daselbst mit einem Abflusshahn versehener Cylinder ruht mit seinem Ansatz auf einer starken eichenen Tischplatte; er hat oben einen abgedrehten Rand, auf den ein Pappstreifen gelegt wird, und kann mit einem Deckel verschlossen werden, der in der Mitte durchbohrt ist und ein wenig in den Cylinder hineinragt, um stets in centraler Lage erhalten zu werden. An seinem unteren Ende oberhalb des Trichters liegt ein starker Siebboden. Neben dem Cylinder sind zwei Säulen von Holz in dem Tisch befestigt. Sie tragen an ihrem oberen Ende Gewinde und können durch das Querstück *c* mit einander verbunden werden. Das Loch im

Deckel ist mit einem Ansatze versehen, der äusserlich ein Gewinde trägt; das aufzusetzende Rohr von etwa 10 Fuss Länge und $^3/_4$ Zoll Weite passt hinein, hat eine kleine Flantsche und wird, nach Zwischenlegung eines Pappringes durch eine Deckschraube angezogen. Durch Anziehen der Schrauben auf den Holzsäulen wird das Querstück *c*, durch dessen Mittelloch die Röhre gesteckt ist, gegen den Deckel gepresst und bewirkt dessen luftdichten Schluss. Die zu extrahirende Substanz ist, gleichmässig befeuchtet, zwischen dem Siebboden über dem Trichter und einem zweiten Siebboden, der obenauf unter den Deckel gelegt wird, in den Cylinder eingedrückt. Dieser Siebboden hat kleine Füsse, welche, nach oben gewendet, das Anliegen desselben an den Deckel verhindern.

Fig. 41.



Ein Paar Blechringe, welche genau in den Cylinder passen, und in ihrer ganzen Höhe durch diametrale Blechstreifen in vier Theile getheilt sind, machen es möglich, indem sie einzeln oder auch gleichzeitig auf einander in den Cylinder eingesetzt werden, den unteren Siebboden mehr oder minder entfernt von dem Abflusstrichter einzulegen und dadurch den Raum für die zu extrahirende Substanz zu verkleinern, wenn man mit geringeren Quantitäten, als den ganzen Cylinder füllen, zu operiren hat. Die beliebig zu verlängerende Röhre wird mit Flüssigkeit gefüllt; sobald dieselbe durch den Hahn abzulaufen beginnt, verschliesst man denselben, lässt die auflösende Wirkung einige Zeit andauern und erzielt durch den starken Druck der Flüssigkeitssäule beim Oeffnen des Hahnes ein rasches Ablaufen.

Der Fig. 40 u. 41. abgebildete Apparat kann leicht in eine gewöhnliche kleine Extractpresse umgewandelt werden, wenn man in einen durchlöcherten Blechcylinder, Fig. 42. die Substanz einsetzt, in den ein mit Zinn überzogenes rundes Klötzchen, Fig. 43, passt und das Loch in der Mitte des Querholzes mit einem Muttergewinde versieht, durch welches eine lange hölzerne Schraube, Fig. 44., auf das Pressklötzchen niedergeschraubt werden kann.

Fig. 42. Fig. 44.

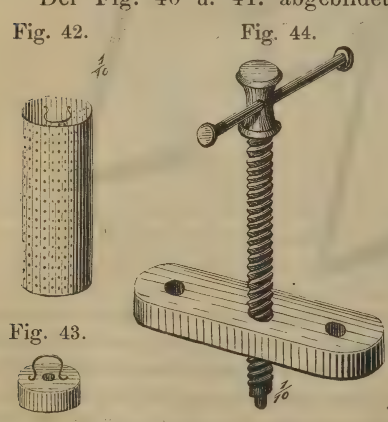
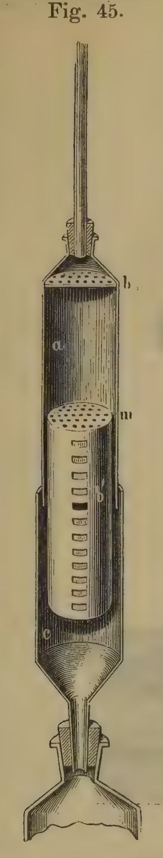


Fig. 43.

Zur Anwendung für kleine Mengen auszuziehender Substanzen eignet sich folgender Apparat, Fig. 45. Ein kleiner Blechcylinder *a* ist oben mit einer Tülle versehen, in die ein guter Kork passt, der ein Glasrohr von mehreren Fuss Länge trägt. Man kehrt den Cylinder um, legt den Siebboden *b* ein, darauf die zu extrahirende Substanz und drückt diese mit dem Cylinder *b'*, der an seinem oberen Ende durch das Sieb *m* verschlossen ist, ein. Der Cylinder *a* hat diametral

gegenüberstehend, an seinem unteren Ende zwei Löcher, der Cylinder b' aber eine ganze Reihe solcher. Schiebt man ein Holzstückchen durch die Löcher in a, nachdem der Cylinder b' so eingesetzt wurde, dass das Stäbchen durch ein Paar seiner Löcher hindurch geht, so ist die zu extrahirende Substanz, es sey viel oder wenig, stets fest zwischen die beiden Siebboden b und m eingeschlossen. Man kehrt nun die so zusammengesetzten und beschickten Cylinder um, setzt das Glasrohr auf und stellt sie in den Cylinder c, der die Flüssigkeit, welche man durch das Rohr eingiesst, nachdem sie auf die zu extrahirende Substanz eingewirkt hat, in die untergesetzte Flasche leitet. Schiebt man über den Cylinder a einen Ring aus einer vulcanisirten Kautschukröhre gefertigt, indem man die beiden Enden der Röhre mit einander vereinigt, so lässt sich durch diesen leicht ein luftdichter Schluss zwischen a und c herstellen, es darf dann nur der Trichter c mit einem Hahn oder auch nur mit einem Kork verschlossen werden, um die Flüssigkeit, ehe sie abläuft, beliebig lang auf die Substanz einwirken zu lassen.

Fig. 45.



Statt den Druck auf die Flüssigkeit, welche zur Extraction benutzt wird, durch eine Wassersäule zu bewirken, hat man auch vorgeschlagen, eine Druckpumpe mit dem Deckel der Real'schen Presse zu verbinden, mit welcher man Luft über der Flüssigkeit zusammenpresste oder gespannten Dampf darauf drücken zu lassen. In den meisten Fällen werden sich diese Vorschläge jedoch als unpraktisch erweisen.

Romershausen's Presse besteht im Wesentlichen aus einem ähnlichen Cylinder wie der der Real'schen Presse. Sein unteres Ende ist mit einem Gefässe luftdicht verbunden, welches entweder durch eine Luftpumpe luftleer gepumpt werden kann oder aus dem man durch Kochen von etwas hineingegossenem Wasser oder Weingeist die Luft vertreibt. Man schliesst die Oeffnung, welche der Luft den Abzug gestattete und lässt erkalten. Sobald man dann den Hahn des Extractionscylinders öffnet, drückt die atmosphärische Luft mit grosser Gewalt die Flüssigkeit durch die Substanz in den leeren Behälter.

Dieser Apparat kann leicht ganz aus Glas zusammengesetzt und die in den chemischen Laboratorien stets vorhandene Luftpumpe dazu benutzt werden. Man zieht eine recht weite Glasröhre in eine starke Spitze aus, oder setzt statt derselben einen sogenannten Stechheber, Fig. 46. (s. f. S.) mit weiter Oeffnung auf einen tubulirten Kolben und in die Tubulatur desselben ein nach der Luftpumpe führendes Glasrohr. Lässt man die Luftpumpe weg, erhitzt in dem Kolben etwas Wasser zum Sieden und verschliesst die Tubulatur, wenn der Kolben ganz mit Wasserdämpfen gefüllt ist, so entsteht durch Verdichtung derselben ebenfalls ein leerer Raum. In die Spitze des Stechhebers legt man etwas Asbest, um die auszuziehende Substanz zurückzuhalten und die ablaufende Flüssigkeit zu filtriren. Bei Benutzung einer Glasröhre, ohne Verengerung des oberen Randes, kann man leicht den Asbest dadurch er-

setzen, dass man eine feine Glasröhre in etwa zollange Enden zerschneidet und so viele derselben neben einander in die Glasröhre einsetzt, als



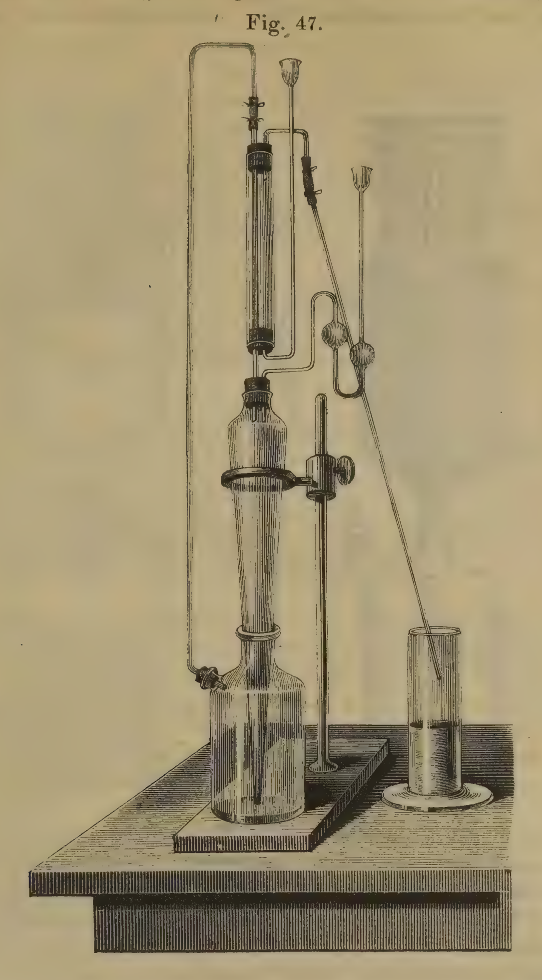
Fig. 46.

sie fassen kann, indem man durch ein kurzes Ende einer dünnen Kautschukröhre sie zusammenhält und ohne Beschädigung der grossen Röhre leicht in derselben bis gegen die Spitzen hinabschiebt. Man erhält dadurch ein Glassieb, je nach Auswahl des Calibers der Röhrchen von beliebiger Grösse der Oeffnungen.

Derselbe Apparat kann auch zum Extrahiren kleiner Mengen von Substanz mit Aether oder Alkohol vortheilhaft benutzt werden. Man braucht nur in dem Tubulus des Kolbens oder einer zweihalsigen Flasche eine lange Röhre einzusetzen, die etwas höher geht als das obere Ende des Stechhebers, sie dort durch einen Kühlapparat zu leiten, Fig. 47, und durch einen Kork luftdicht mit dem Stechheber zu verbinden. In denselben Kork setzt man eine Welter'sche Sicherheitsröhre ein. Die Substanz übergiesst man mit Aether oder Weingeist, der bald in die Flasche abläuft; diese wird im Wasser- oder Chlorcalciumbade erhitzt; das Lösungsmittel steigt als Dampf in dem langen Rohre auf und fliesst condensirt wieder über die Substanz.

Um grössere Mengen auf gleiche Weise zu behandeln, hat Mohr

Fig. 47.



den umstehenden Apparat, Fig. 48, 49 und 50 (s. f. S.) aus Blech construirt. Der Cylinder *a* aus Weissblech ist unten durch ein Sieb geschlossen, er nimmt die zu extrahirende Substanz auf; zwischen ihn und den umgebenden Cylinder *b* wird kaltes Wasser gegossen, ebenso in den schwach conischen Behälter *c*. Die Röhren *h* und *e* dienen zum Nachfüllen von kaltem Wasser, durch die Röhren *f* und *g* läuft das erwärmte ab. Das Gefäss *p* wird in heisses Wasser gestellt, die Dämpfe des Aethers gelangen durch die Röhre *d* in den engen ringförmigen Raum zwischen *a* und *c*, verdichten sich und fliessen durch die Substanz wieder nach *p*, wo sie abermals in Dampf verwandelt werden und denselben Weg zurücklegen bis die Substanz erschöpft ist. Läuft der Aether farblos durch die Substanz, ist diese erschöpft, so giesst man das kalte Wasser aus *c* weg, dreht die Rökre *h* nach unten und lässt auch dieses Kühlwasser ablaufen, entfernt die Röhre *d*, ver-

schliesst die dadurch entstandene Oeffnung des Auffangegefässes *p* durch einen Kork und verbindet die Tülle des Gefässes *a* mit einem Kühl-

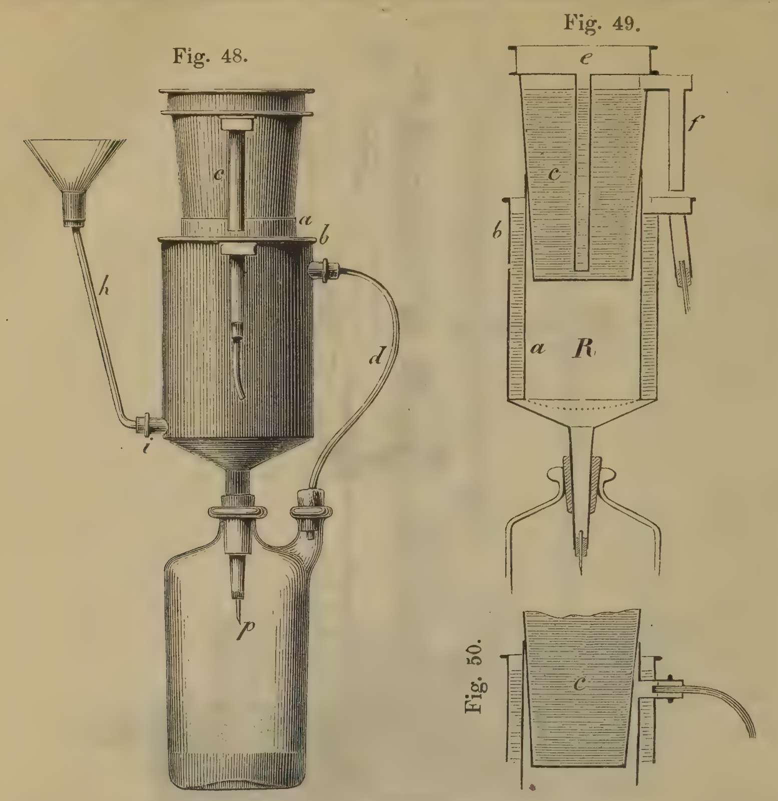


Fig. 48. Fig. 49. Fig. 50.

apparat. Durch Eingiessen von heissem Wasser durch *h* in *b* wird der in der Substanz noch enthaltene Aether verflüchtigt und in dem Kühlapparat condensirt. Hierauf wird der Extractionsapparat abgenommen, *p* mit dem Kühlapparate verbunden und durch Einsetzen in heisses Wasser der Aether abdestillirt. Das noch warme syrupdicke Extract wird in eine Schale ausgegossen und im Wasserbade zur Consistenz verdampft.

V.

Primulin ist eine indifferente krystallisirbare Substanz, welche sich, nach Hünefeld[1]), in den Wurzeln von *Primula veris*, aber nicht von *Primula auricula* findet. Man erhält das Primulin auf folgende Art: Die Wurzeln werden mit heissem Wasser extrahirt und die Auszüge zur Trockne abgedampft. Den Rückstand behandelt man mit Alkohol von 80 bis 90 Proc., welcher viel Gummi und Pflanzenschleim hinterlässt. Die Tincturen werden mit Zusatz von etwas Aether über Chlorcalcium der langsamen Verdunstung überlassen. Dabei scheiden sich schmutzigweisse krystallinische Körner ab, welche zwischen Fliesspapier getrocknet, in Weingeist gelöst und in dieser Lösung eine Zeitlang mit basisch essigsaurem Blei erwärmt werden. Es entsteht dadurch

[1]) Journ. für prakt. Chemie. VII, S. 57

ein Niederschlag. Die von demselben abfiltrirte Flüssigkeit befreit man durch Schwefelwasserstoff von überschüssigem Blei, filtrirt und lässt langsam verdunsten. Nunmehr scheidet sich das Primulin in zusammengehäuften, oft übers Kreuz gelegten farblosen Krystallen oder in mattglänzenden krystallinischen Körnern aus, je nachdem der Weingeist stärker oder schwächer war. Diese Krystalle sind geruch- und geschmacklos, schmelzen beim Erhitzen und verbrennen ohne Ammoniakentwickelung und Hinterlassung von Asche. Sie sind in Wasser leicht löslich, in Alkohol um so schwerer, je stärker er ist, in Aether gar nicht. Die Lösungen sind neutral und fällen Metallsalze nicht. *Wp.*

Prinzmetall nennt man eine kupferreiche Zinklegirung, welche von dem Prinzen Ruprecht von der Pfalz, der von 1609 — 1682 lebte, zuerst dargestellt seyn soll und ungefähr 6 Thle. Kupfer auf 1 Thl. Zink enthält. Sie hat eine schöne goldähnliche Farbe. S. Messing Bd. V. S. 212. *V.*

Probiren, Probirkunst, Dokimasie. Mit diesen Namen werden die Verfahrungsweisen bezeichnet, deren man sich zu bedienen pflegt, um Substanzen auf ihren Gehalt an Körpern, welche für den Hüttenbetrieb von Wichtigkeit sind, zu untersuchen, namentlich aber auch die Methoden der Bestimmung von Silber und Gold in den Legirungen, wie solche zu Münzen, Schmucksachen u. s. w. verarbeitet werden.

Viele dieser Verfahrungsarten sind zwar minder genau als andere analytische Methoden, pflegen aber ein genügendes Resultat für die Praxis zu liefern, geben oft auch schon Anhaltepunkte, wie sich das Material bei seinem Zugutemachen im Grossen arten werde, und in kurzer Zeit ein Resultat. Glücklicher Weise ist gerade die Bestimmungsweise des Goldes, bei der es des hohen Preises dieses Metalles wegen am meisten auf Schärfe ankommt, von allen die genaueste und stets gleiche Resultate liefernd.

Nachdem in neuerer Zeit die maassanalytischen Methoden zur Bestimmung vieler Metalle eine grosse Vollkommenheit erreicht haben und zugleich sehr genaue und nur kurze Zeit erfordernde Resultate zu erlangen gestatten, werden allmälig die Probirverfahren der Hüttenleute grossentheils verdrängt werden, aber zur Bestimmung des Goldes z. B. ist bis jetzt noch kein anderer praktischer und genauerer Weg bekannt, und jedenfalls verdienen sie von dem Chemiker gekannt zu seyn.

Plattner[1]) hat für die meisten Erze Methoden angegeben, wonach sie auf die darin enthaltenen technisch wichtigen Metalle quantitativ untersucht werden können. Es erfordern diese sinnreichen Verfahrungsarten grosse Uebung im Gebrauch des Löthrohrs und exacte Befolgung der Vorschriften in den kleinsten Details. Eine abgekürzte Beschreibung derselben ist daher unthunlich und muss deshalb auf das citirte Werk verwiesen werden.

1. Proben auf Silber. a) In Erzen und Hüttenproducten, in welchen nichtmetallische Körper vorhanden sind. Die Einheit des bei diesen Versuchen meistentheils benutzten Gewichtes wird der Probircentner genannt. Gewöhnlich giebt man diesem die

[1]) Die Probirkunst mit dem Löthrohr. 3. Aufl. 1853.

Schwere von $^1/_4$ Loth Civilgewicht und theilt ihn in 100 Pfunde, das Pfund in 32 Loth, das Loth in 4 Quent und dieses in $^4/_4$, bisweilen Pfennige genannt.

In Sachsen hat man seit 1843 für den Civilgewichtscentner ein Gewicht von 50 Kilogrammen angenommen, diesen in 100 Pfund und das Pfund in 100 Pfundtheile, den Centner also in 10,000 Pfundtheile getheilt. Der Pfundtheil wiegt somit 5 Gramme. Der Probircentner ist $= ^3/_4$ oder 0,75 Theile des Civilpfundtheiles = 3,75 Gramme festgesetzt und ebenfalls in 100 Pfund und das Pfund in 100 Pfundtheile getheilt worden, das Pfundtheil des Probirgewichtes wiegt somit 0,375 Milligramme. Die kleinste Gewichtsgrösse, welche bei den Proben bestimmt und angegeben wird, ist $^1/_2$ Pfundtheil des Probirgewichtes = 0,1875 Milligramme. Ein Probircentner des silberhaltigen, gut zerkleinerten Materials wird mit 4 Centner gekörntem Blei in einem Ansiedescherben gemengt, 10 Probirpfunde Boraxglas zugemischt, das Gemenge mit noch 4 Centner gekörntem Blei bedeckt und in die rothglühende Muffel eines gut ziehenden Ofens gestellt; die Mündung der Muffel wird mit glühenden Kohlen verlegt, um das Blei rasch zum Schmelzen zu bringen. Das Erz begiebt sich vermöge seines geringeren specif. Gewichts auf die Oberfläche, wo es, dem Luftzutritt ausgesetzt, sich röstet, was meist in 15 bis 20 Minuten vollendet ist. Man sieht dabei Rauch aufsteigen, aus dessen Ansehen und Geruch häufig auf die Natur der sich abröstenden Substanzen geschlossen werden kann. Während des Röstens wird die Mündung der Muffel ganz offen gelassen und durch Schliessen der Züge des Ofens die Temperatur etwas gemässigt, damit das Erz nicht schmilzt, ehe es vollkommen abgeröstet ist; denn tritt früher Schmelzung ein, so gelingt die Röstung unvollkommen und nur auf Kosten der Glätte. Sobald die Röstung vollendet ist, verlegt man die Muffel wieder mit Kohlen und steigert die Temperatur, bis die gebildeten Schlacken vollständig flüssig geworden sind, ruhig fliessen und das weissglühende Metall, von dem ein dicker Bleidampf aufsteigt, an der Peripherie vollständig umgeben. Dies nimmt 20 bis 30 Minuten in Anspruch. Hierauf entfernt man die Kohlen vor der Muffel, so dass viel Luft zutreten kann, wodurch sich viel Bleioxyd bildet, welches die Schlacken leichtflüssig macht und so sehr vermehrt, dass sie den Metallkönig ganz oder doch zum grössten Theil bedecken. Alsdann verlegt man die Muffel nochmals mit glühenden Kohlen, um eine möglichst hohe Temperatur zu erzeugen, damit die Schlacken recht dünnflüssig werden, ehe man die Probe herausnimmt, und entweder in dem Ansiedescherben erkalten lässt oder auf das Ausgiess- oder Probeblech ausgiesst. Letzteres ist ein starkes Kupferblech mit mehreren Vertiefungen etwa von der Grösse und Tiefe stark gebogener Taschenuhrgläser. Es wird vor der Benutzung die Vertiefung mit einem Stück Kreide ausgestrichen, damit die Probe nicht anhaftet. Der Ansiede- oder Röstscherben ist ein flaches Thongefäss von beistehender Form, aus feuerfestem Thon gefertigt, die Oberfläche des vertieften Kugelsegments möglichst dicht und glatt. Oben hat er eine Weite von $1^1/_2$ bis 4 Zoll je nach Bedarf. Der Thon muss möglichst wenig schmelzbar, dicht und doch so beschaffen sein, dass auch bei raschem Anheizen das Gefäss keine Risse bekommt. Will man es als Spleiss- oder Garscherben

Fig. 51.

a

b

benutzen, so schleift man einen Theil des Randes nach der Linie *a b* ab, wodurch der Luftzutritt zu dem Probirgut bedeutend vermehrt wird.

Das gekörnte Blei verschafft man sich, indem man 1 bis 2 Pfund bei möglichst niedriger Temperatur geschmolzenes Blei in eine mit Kreide ausgestrichene Büchse giesst und heftig bis zum Erkalten schüttelt. Durch Siebe trennt man die zu grossen und zu kleinen Bleikörner. Es versteht sich, dass das Blei silberfrei seyn muss.

Ist die Probe heiss genug gehalten worden, ist das Rösten lange genug fortgesetzt und eine genügende Menge von Bleikorn genommen, so wird die Schlacke sich leicht von dem Bleikönig trennen und dieser so weich seyn, dass er, ohne zu reissen, auf dem Amboss zu einem würfelförmigen Stück gehämmert werden kann, wobei die Schlacke vollständig abspringt und ein mit der Zange bequem zu fassendes Stück erhalten wird, das nun nur noch auf der Capelle aus Knochenasche und ausgelaugter Holzasche in der Muffel mit den im Art. Abtreiben Bd. I, S. 67, näher beschriebenen Vorsichtsmaassregeln abgetrieben zu werden braucht, um das Silber als Korn zu erhalten. Hat man mit einem Probirgute zu thun, welches durch Luft und Bleiglätte nur sehr schwer zersetzt wird, so muss die oben angegebene Bleimenge verdoppelt, bisweilen sogar vervierfacht werden. Sind die Ansiedescherben recht gut, so werden sie nicht all zu sehr von der Glätte angegriffen, ist aber das Probirgut sehr arm an Kieselsäure und die Ansiedescherben reich an freier Kieselsäure, so frisst die Glätte dieselben leicht durch, und man thut dann wohl, sobald die Röstung vollendet ist, etwas gepulverte Kieselerde oder auch Glas der Beschickung zuzufügen, ehe man die Temperatur erhöht. Zu viel Kieselerde darf aber auch nicht angewandt und namentlich nicht vor vollendeter Röstung zugesetzt werden, weil kieselsaures Bleioxyd mit grossem Kieselerdegehalt gar nicht auf die Schwefelmetalle zersetzend einwirkt.

Die Röstung muss so viel als thunlich auf Kosten der Luft geschehen, obwohl sie durch die Einwirkung der Glätte viel leichter vollendet wird, aber wenn diese allein die Zersetzung der Schwefelmetalle in den Erzen bewirken muss, so wird man viel mehr Blei bedürfen und in Glätte überführen müssen. Die Röstung des meistens Schwefelmetalle enthaltenen Probirgutes geht anfangs nur langsam von statten; sobald sich mehr Glätte gebildet hat, schreitet sie rascher vor, indem die Glätte den Schwefel zu schwefliger Säure oxydirt und das Metall entweder mit dem reducirten Blei sich legirt oder mit dem Ueberschuss der Glätte als Oxyd sich vereinigt [1]).

Das Resultat einer gut geleiteten Verschlackung ist sonach die vollständige Zersetzung des Probirgutes in Folge der Röstung und der Einwirkung der sich dabei bildenden Bleiglätte, so dass auch kein Oxysulfuret mehr in der Schlacke vorhanden ist, dass die Bleiglätte und der Borax mit den vorhandenen Erden und Oxyden zu einer leicht flüssigen Schlacke zusammengeschmolzen und dass der darunter liegende Bleikönig alles Silber enthält, in welcher Verbindung es auch in dem Probirgute enthalten gewesen seyn mag.

Eine andere Methode, bei der die Röstung des Erzes auf Kosten der Luft ganz umgangen wird, führt man folgendermaassen aus: ein Pro-

---

[1]) Berthier Annal. de Chim. et de Phys. T. XXXIX, p. 244 und Annal. der Physik, Bd. XV, S. 278.

bircentner des Erzes wird mit 20 Probircentnern Bleiglätte und $^1/_4$ Centner Boraxglas in einem Tiegel gemengt, mit einer Lage von verknistertem Kochsalz bedeckt und langsam, aber bis zum vollständigen dünnflüssigen Schmelzen der Schlacken, längere Zeit erhitzt. Enthielt das Probirgut eine bedeutende Menge von Schwefelmetall, so wird dadurch so viel Glätte zu metallischem Blei reducirt, dass sich in diesem König alles Silber ansammelt. Ist dies nicht der Fall, so muss man dem Gemenge 4 bis 6 Pfd. Kohle zusetzen oder einen Centner des Probirgutes nur mit 4 bis 8 Centnern Glätte, $^1/_4$ Centner Boraxglas und 2 bis 4 Centner Pottasche mengen, und sobald die Masse flüssig geworden und nicht mehr steigt, auf dieselbe möglichst gleichmässig 4 Centner Kernblei vertheilen, welches beim Niederschmelzen das Silber in sich ansammelt. Bei Schwefelkupfer haltendem Probirgut bietet diese Methode, in der zuerst angegebenen Weise ausgeführt, Vortheile, sonst ist sie weder bequemer noch zuverlässiger als die erste. Bei silberarmen Proben hat sie den Nachtheil, dass dasselbe in zu viel Blei vertheilt erhalten wird, was Verlust beim Abtreiben nach sich zieht.

Enthält das Probirgut über 30 Proc. Blei und nicht über $3^1/_2$ Loth Silber im Centner, ausserdem aber nur geringe Mengen fremder Metalle, so kann man mittelst der Bleiprobe jenes Metall bestimmen und den erhaltenen König auf der Capelle abtreiben, um das Silberkorn zu erhalten. Würde dieses bei sehr armem Probirgut zu klein ausfallen, so muss man mehrere Bleiproben anstellen und die erhaltenen Könige auf einer Capelle abtreiben. Ist der Gehalt an Nickel und Kobalt, Zinn, Arsen, Antimon, Kupfer, Blende oder selbst Schwefeleisen beträchtlich, so kann man die Probe nur durch das Ansiedeverfahren richtig erhalten, und sieht sich selbst hierbei genöthigt, den Bleizusatz zu einem Centner des Probirgutes bis zu 30 Centnern zu steigern, wenn viel Kupfer und Zinn vorhanden ist, ja sogar noch mehr Blei anzuwenden, wenn Kobalt und Nickel vorwalten. In diesem Fall empfiehlt Berthier das Probirgut mit 10mal seinem Gewicht Glätte und 3mal seinem Gewicht salpetersaurem Bleioxyd in starker Hitze zu schmelzen, es dann mit 2 Theilen gewalztem Blei zu bedecken, welches beim Niedergehen alles Silber in sich aufnimmt und wie gewöhnlich auf der Capelle abgetrieben wird (s. ferner Art. Abtreiben Bd. I, Seite 82).

Bei blei- und silberarmem Probirgut ist folgende Methode gebräuchlich. Man vermengt 1 Centner desselben mit 3 bis 4 Centnern schwarzem Fluss und $^1/_2$ bis 1 Centner Borax in einem Tiegel, bedeckt es mit 1 Centner Kornblei und darauf mit einer Decke verknisterten Kochsalzes. Hier wird es meist nöthig, mehrere grössere Tiegel, jeden mit 4 Centnern Probirgut und den Zusätzen nach obigem Verhältniss zu beschicken, und alle erhaltene Bleikönige zusammen abzutreiben, um ein gut wägbares Silberkorn zu erhalten. Ist das Probirgut reich an Schwefelverbindungen, so nimmt man statt Blei und schwarzem Fluss Glätte und Potasche.

Für die Untersuchung sehr armer Schlacken eignet sich die folgende Probe. Man vermischt das Probirgut mit der Hälfte oder seinem gleichen Gewicht an feingepulvertem silber- und goldfreien Schwefelkies mit eben so viel bis dreimal so viel Borax und einigen Procenten Kohle oder Colophonium und schmilzt bei hoher Temperatur, so dass der sich bildende Rohstein, welcher alles Silber enthält, sich unter

den Schlacken in einem Korne sammelt und, von diesen getrennt, mit Blei verschlackt werden kann.

b. In Legirungen. — In dem Art. Abtreiben Bd. I, S. 66 u. ff. ist die Art der Bestimmung des Silbers in Gold, Platin, Kupfer enthaltenden Legirungen näher beschrieben. Ist in dem Probirgute neben Silber Gold enthalten, so wird dieses, mit dem Silber legirt, bei allen oben angeführten Proben erhalten, und muss davon nach den im angeführten Artikel mitgetheilten Verfahren geschieden werden. In dem Art. Scheidung wird die Bestimmung des Silbers auf nassem Wege durch Fällung mit einer titrirten Kochsalzlösung genau mitgetheilt werden, auch ist an obigem Orte S. 76 bereits erwähnt, dass Silberlegirungen, welche Eisen, Zink, Zinn, Nickel, Kobalt in beträchtlichem Maasse enthalten, sich selbst bei grossem Zusatz von Blei nicht mehr auf der Capelle abtreiben lassen. Im Allgemeinen ist es am besten, diese nach der oben zuerst angeführten Methode auf dem Ansiedescherben zu verschlacken, und zwar mit Zusatz von Boraxglas und erst den hierbei erhaltenen Bleikönig auf der Capelle abzutreiben. Eisenhaltige Legirungen, die man in Form von Feilspähnen erhält, werden mit etwas verknistertem Kochsalz gemengt, auf dem Ansiedescherben erhitzt und dann mit 8 Theilen Kornblei, 2 bis 3 Thln. Boraxglas und 1 Thl. Glaspulver verschlackt oder auch mit Salpetersäure vorläufig oxydirt, die Säure darüber verdampft und der Rückstand verschlackt und abgetrieben. Zinnlegirungen, sowie nickel- und kobalthaltige lassen sich ohne Weiteres mit viel Blei gut verschlacken; ein grosser Zinkgehalt macht ein sehr langsames Erhitzen und Oxydiren erforderlich, weil sonst mit dem Zinkrauch viel Silber verloren geht. Quecksilber enthaltende Producte bedürfen einer sehr allmäligen Erhitzung, um zu heftige Dampfbildung zu vermeiden.

2) Proben auf Kupfer. Die Bestimmung des Kupfergehaltes in Erzen und Schlacken auf trockenem Wege verlangt nicht nur grosse Uebung und Vorsicht, wenn sie einigermaassen zufriedenstellend ausfallen soll, sondern sie ist unter allen Umständen so ungenau, dass man ärmeres Probirgut nur auf nassem Wege untersuchen kann. Daher wird man wohl nicht anstehen, alsbald überall die Titrirmethode für diese Bestimmungen einzuführen. Will man eine trockene Probe anstellen, so ist es vor allem erforderlich, auf einem mit Kreide oder Röthel gut ausgeriebenen Ansiedescherben bei nur allmälig und vorsichtig gesteigerter Temperatur das Probirgut so in der Muffel zu rösten, dass es durchaus nicht schmilzt. Man wirkt diesem entgegen durch Zumengen von etwas Holzkohlenpulver, besser noch durch aschenarmen Graphit. Manche setzen, nachdem theilweise abgeröstet ist, etwa 10 Procent abgeknistertes Kochsalz hinzu, um die Verflüchtigung von Arsen, Schwefel u. s. w. zu beschleunigen. Jedenfalls muss die Röstung möglichst vollständig gelungen seyn, wenn die folgenden Operationen genügende Resultate liefern sollen.

Das abgeröstete Gut wird, mit seinem gleichen Gewichte Borax und zwei- bis dreimal seinem Gewicht schwarzen Fluss gemengt, in einen Tiegel gegeben, mit Kochsalz bedeckt, auf dieses eine grössere Kohle geworfen, dann ein gut schliessender Deckel aufgesetzt und das Gemenge 1 bis $1^1/_2$ Stunde im Tiegelofen geschmolzen.

Enthielt das Probirgut von Metallen nur Eisen neben Kupfer, so erhält man bisweilen hierbei einen Kupferkönig, der rein ist, was durch

die rein rosenrothe Farbe und die Hämmerbarkeit erkannt wird. War Blei, Wismuth, Zinn, Arsen, Antimon u. s. w. vorhanden, so werden diese zugleich mit Eisen in dem erhaltenen König vorhanden seyn. Das Kupfer muss in diesem Falle gaar gemacht werden, d. h. eine oxydirende Schmelzung erleiden, welche so lange fortzusetzen ist, bis die leichter oxydirbaren Metalle in Oxyd verwandelt sind, das Kupfer aber noch keinen Sauerstoff aufgenommen hat. Beides steht natürlich nicht vollkommen zu erreichen. Die Schmelzung geschieht, indem man 50 Pfund des bei dem reducirenden Schmelzen als König erhaltenen Schwarzkupfers mit seinem gleichen Gewicht Boraxglas zusammen in ein Papierstückchen wickelt und so auf einen in der Muffel bis zum vollen Weissglühen erhitzten Spleissscherben bringt, damit das Probirgut in möglichst kurzer Zeit schmilzt. Enthält das Schwarzkupfer nur wenig fremde Substanzen, so genügt ein Gehalt von 5 bis 10 Proc. Blei, der aber bis zu dem gleichen Gewicht des Kupfers zu steigern seyn kann, wenn es sehr unrein ist. Ist so viel Blei nicht in dem Schwarzkupfer vorhanden, so setzt man die erforderliche Menge gleich in dem Scarnitzel zu. So wie das Schwarzkupfer lebhaft auf dem Scherben treibt, gestattet man der Luft möglichst freien Zutritt, ohne die Temperatur zu sehr herabzustimmen. Es wird dann das Kupfer mit blanker Oberfläche treiben; je mehr die fremden Metalle als Oxyde in die Schlacken bereits übergehen, um so reiner und convexer wird seine Oberfläche, zuletzt tritt ein schwaches Blicken ein, ein Spielen von einzelnen Punkten auf der Oberfläche in Regenbogenfarben, worauf man die Probe aus der Muffel nimmt und in Wasser ablöscht. Der Scherben wird nun zerschlagen und das Kupferkorn durch Hämmern von Schlacke befreit. Man rechnet, dass für je 5 Pfund, welche das Schwarzkupfer beim Gaarmachen verloren, 1 Pfund Kupfer dem Gewicht des erhaltenen Kupferkornes zuzurechnen sey, und ferner, dass durch je 10 Pfund zugesetztes Blei 1 Pfund Kupfer in die Schlacken mit übergeführt werde.

Enthielt das Probirgut Nickel oder Kobalt, so sind diese auch in dem gaaren Korne vorhanden.

Statt das Schwarzkupfer auf dem Scherben gaar zu machen, geschieht dies auch auf der Capelle. Ist es bleifrei, so muss man das drei- bis vierfache Gewicht an Blei auf der Capelle zum Treiben bringen und dann bei lebhafter Hitze und reichlichem Luftzutritt bis zum eintretenden Blick erhitzen, dann aber sofort die Probe mit Kohlenstaub oder Boraxglas überschütten und im Wasser ablöschen. Auf einer zweiten Capelle treibt man mit eben so viel Blei gleichzeitig ein gleiches Gewicht reines Kupfer ab und wiegt auch dieses Korn. Den Abgang, welchen man bei diesem unter vollkommen gleichen Verhältnissen, Hitze, Luftzutritt u. s. w. behandelten Kupfer findet, rechnet man der Probe von Schwarzkupfer hinzu, indem man voraussetzt, dass diese einen gleichen Abgang durch Oxydation erlitten habe.

Auf englischen Hütten pflegt man das ausgeplättete Schwarzkupfer in einen weissglühenden Tiegel einzutragen und, so wie es geschmolzen, mit weissem Fluss zu überschütten. Die Schlacke enthält aber dann jeder Zeit noch Kupferoxyd, weshalb sie mit der Schlacke, die beim reducirenden Schmelzen gefallen ist, einer nochmaligen Behandlung unterworfen werden muss, indem man sie mit gepulvertem Weinstein, dem man etwas Coakspulver zugesetzt hat, in einem Tiegel un-

ter einer Kochsalzdecke schmilzt. Das auf dem Boden des Tiegels sich findende Schwarzkupferkorn wird gaar gemacht und dem zuerst erhaltenen reinen Kupferkorne zugefügt.

Kupferlegirungen, wie Messing, Argentan u. s. w., lassen sich gar nicht auf trockenem Wege untersuchen. Ueberhaupt sind die zu erlangenden Resultate, wie man sieht, nur sehr ungenügend.

3) Proben auf Blei. Auch diese Proben geben nur ungenaue Resultate, oft 5 bis 10 Proc. weniger Blei, als in dem Probirgut enthalten ist. Die Fehler werden um so bedeutender, je ärmer die Probe ist, und je mehr fremde Metalle beigemengt sind. In vielen Fällen genügen sie jedoch der Praxis. Die Anwendung eines Röstverfahrens ist für die Bleiproben ganz zu verwerfen. Ist das Probirgut schwefel- (oder selen-) haltig, so versetzt man einen Centner des möglichst feingeriebenen Erzes mit seinem drei- bis vierfachen Gewichte trockener feinzerriebener Pottasche und bedeckt die in einem Thontiegel gut gemischte Masse mit einer $^1/_4$ Zoll hohen Lage von abgeknistertem Kochsalz. Man erwärmt erst den bedeckten Tiegel bis zur vollständigen Verdampfung aller Feuchtigkeit und giebt nun in der Muffel Weissglühhitze. Sobald man überzeugt seyn kann, dass die Masse gut geschmolzen ist, schliesst man die Züge des Ofens und entfernt die Kohlen aus der Mündung der Muffel, um die Temperatur zu erniedrigen, weil sonst sehr viel Blei verdampfen und in dem gebildeten Schwefelkalium, wenn kein Luftzutritt stattfände, Schwefelblei aufgelöst bleiben würde. Gewöhnlich genügen 20 Minuten für dieses Schmelzen bei niedriger Temperatur, welches man das Abdampfen nennt, sie muss nur genügend hoch seyn, dass die Schlacken nicht erstarren. Hierauf öffnet man wieder die Züge des Ofens, um während 10 Minuten (bei sehr viel fremde Schwefelmetalle enthaltendem Probirgut doppelt so lang) die Schlacken recht dünnflüssig zu haben, damit sich das Blei in einem Korne ansammeln könne. Man nimmt den Tiegel heraus, lässt erkalten und findet beim Zerschlagen das Korn am Boden von grauer mattglänzender Farbe. Hat man sehr starke Hitze gegeben, so pflegt es glänzender zu seyn, es ist dann aber zu befürchten, dass der Bleiverlust durch Verdampfung übergross gewesen. War die Zersetzung unvollständig, so pflegt sich eine Schicht von Schwefelblei auf das Metallkorn zu legen und dieses bleibt theilweise an den Schlacken hängen, wenn man sie abschlägt. Das Korn selbst hat dann einen starken Metallglanz, aber schwärzliche Farbe; solche Proben sind unbedingt zu verwerfen. Anfangs entwickelt sich viel Kohlensäure, aber keine schweflige Säure, indem der Schwefel sich mit dem Kali zu Schwefelkalium und schwefelsaurem Kali verbindet. Ersteres löst einen Theil Schwefelblei auf und die Schlacke erscheint, wenn man den Tiegel bei abgehaltener Luft abkühlt, auch wenn reiner Bleiglanz probirt wurde, dadurch braun gefärbt. Deshalb muss man die Proben längere Zeit unter Luftzutritt in mässigem Schmelzen erhalten, so dass das Schwefelkalium zu schwefelsaurem Kali oxydirt und das Schwefelblei als metallisches Blei abgeschieden werden kann, was dadurch bewirkt wird, dass bei mässigem Luftzutritt ein Theil des Schwefelbleies zu Bleioxyd wird, welches sowohl das Schwefelkalium oxydirt, als auch mit dem Schwefelblei sich in Blei und schweflige Säure zerlegt. Trennt man die noch braune Schlacke von dem Bleikönig und schmilzt sie unter mässigem Luftzutritt für sich allein, so findet man sie entfärbt, nur schwefelsaures Kali und kein

Schwefelkalium mehr enthaltend, auf dem Tiegelboden aber ein kleines Bleikorn.

Manche wenden schwarzen Fluss statt Pottasche an, die Lösung von Schwefelblei in Schwefelkalium wird aber dadurch befördert und die Oxydation des letzteren, somit auch die vollständige Reduction des Bleies, erschwert.

Noch weniger kann die Potasche durch Soda ersetzt werden, weil damit die Zersetzung des Bleiglanzes weit schwieriger und unvollständiger gelingt. Cyankalium ist dagegen sehr zu empfehlen, weil es die Zerlegung bei viel niedrigerer Temperatur gestattet.

Ist das Probirgut Bleiglanz mit Beimengung von wenig fremden Schwefelmetallen, so kann man die Reduction des Bleies bei niedrigerer Temperatur erzielen, also auch den Verlust durch Verdampfen verringeren, wenn man dasselbe, wie oben angeführt, mit 3 bis 4 Centnern Pottasche, Soda oder schwarzem Fluss beschickt, ein etwa $^1/_2$ Centner schweres Stückchen Eisendraht zusetzt und mit verknistertem Kochsalz bedeckt einschmilzt. Das Eisen verbindet sich mit dem Schwefel und schlägt das Blei metallisch nieder. Den Ueberschuss des Eisens findet man in einem Stück und kann es leicht entfernen. Das Blei legirt sich damit nicht. Wollte man Eisenfeilspähne anwenden, so würden daran leicht kleine Bleikugeln hängen bleiben. War Antimon zugegen, so ist der Eisenzusatz unstatthaft, weil man ein Bleikorn erhält, welches mit dem grösseren Theil des Antimons legirt ist. Auch bei Gegenwart von viel Arsen liefert die Probe mit Eisenzusatz stets sehr spröde Körner. Enthält das Probirgut niedrige Schwefelungsstufen des Eisens, so ist der Eisenzusatz ganz überflüssig, ist es arm an Blei und reich an Kupfer, Nickel, Kobalt, Eisen, so kann die Probe nur auf nassem Wege ausgeführt werden.

Ist Bleioxyd an Arsensäure gebunden in dem Probirgut vorhanden, so erfolgt nur bei Schmelzung mit schwarzem Fluss unter Zusatz von Eisen vollständige Reduction, schwefelsaures Bleioxyd kann ebenso zerlegt werden, oder man muss einige Zeit die Luft während der Schmelzung einwirken lassen. Phosphorsaures, chromsaures, salzsaures, kieselsaures, salpetersaures, kohlensaures oder an organische Säuren gebundenes oder freies Bleioxyd lässt sich unter allen Umständen im bedeckten Tiegel leicht mit schwarzem Fluss reduciren, nur muss, wenn fremde Beimengungen vorhanden sind, darauf gesehen werden, dass genügend dünnflüssige Schlacken erzielt werden, damit sich das Blei als König ansammle. Die Menge des dabei mit dem Blei sich verbindenden Kaliums ist höchst gering; war aber Antimon, Zinn, Wismuth, Kupfer zugegen, so lassen sich diese nur auf nassem Wege trennen. Gold und Silber werden durch Abtreiben auf der Capelle gewonnen und von dem Bleikorn abgezogen.

4) Probe auf Zinn. Hat man ein, im Wesentlichen aus Zinnoxyd mit nur wenig erdigen Bestandtheilen vermengtes Erz zu untersuchen, so setzt man 10 bis 30 Proc. Boraxglas und etwas schwarzen Fluss mit dem Centner Erz in einem Kohlentiegel ungefähr eine Stunde lang der Weissglühhitze aus, und erhält das Zinn als gut zusammengegangenen Regulus. Sind viel erdige Bestandtheile beigemengt, so muss man dieselben durch Abschlämmen möglichst zu entfernen suchen, was bei dem grossen specif. Gewichte des natürlichen Zinnoxyds, des

Zinnsteins, gut gelingt, ehe man das Erz zu reduciren versucht, weil man eine schwer schmelzbare und zu massenhafte Schlacke erhalten würde. Sind aber in dem Zinnsteine andere schwere Metalle oder deren Oxyde und Schwefelverbindungen enthalten, so muss man dieselben, mit Kohlenstaub gemengt, sehr vollständig rösten, wobei das Erz durchaus nicht sintern darf. Dann wird es fein gerieben und mit Salzsäure digerirt, welche Eisen, Mangan, Kupfer, Zink und Arsen entfernt, so weit die beiden ersteren nicht in chemischer Verbindung mit dem Zinnoxyde, wie im Zinnsteine, sich befinden, was aber stets nur in sehr geringer Menge der Fall ist. Das mit Salzsäure extrahirte Erz wird auf einem Filter gesammelt und ausgewaschen, getrocknet, das Filter vorsichtig verbrannt um keinen Verlust zu erleiden, und der Rückstand nebst dem Erzpulver mit seinem gleichen bis doppelten Gewicht an schwarzem Fluss und 25 bis 50 Proc. Boraxglas in einen Tiegel gegeben, mit einer starken Lage Kochsalz bedeckt, ein Kohlendeckel aufgelegt und der Thondeckel unvollkommen auflutirt. So vorbereitet setzt man die Probe ungefähr eine Stunde der Weissgluth aus, lässt dann vollständig erkalten und findet am Boden des Tiegels beim Zerschlagen den Zinnregulus. Blei und Wismuth werden durch die Salzsäure nicht vollständig ausgezogen, bleiben daher theilweise bei dem Zinn, wenn sie vorhanden waren, Wolfram und Titan werden zwar auch nicht von der Salzsäure aufgenommen, lösen sich aber beim Schmelzen in der alkalischen Schlacke. Ist das Zinn als Silicat neben Eisensilicat in dem Erze vorhanden, so erhält man entweder zu wenig Zinn, wenn man wie bei einer Bleiprobe verfährt, oder eine Legirung mit Eisen, wenn man nach Art der Eisenproben operirt. Es ist daher bei solchem Erze, wie bei blei- und wismuthhaltigem, das gewöhnliche analytische Verfahren das einzig zuverlässige.

5) Probe auf Antimon. Wenn antimonhaltige Erze zugleich beachtenswerthe Mengen anderer Schwefelmetalle enthalten, und man darin den Gehalt an Antimon erfahren will, so muss man zu den gewöhnlichen chemischen Trennungsmethoden seine Zuflucht nehmen. Hat man es nur mit Schwefelantimon, Grauspiessglanzerz, zu thun, welches allein im hüttenmännischen Betriebe zur Darstellung von Schwefelantimon und metallischem Antimon Verwendung findet, so pflegt man eine Absaigerungsprobe anzustellen, die einen Anhalt giebt, welche Resultate mit dem Erze bei dem Zugutmachen im Grossen erhalten werden. Man nimmt 2 bis 3 Pfund Civilgewicht des Erzes in Wallnuss grossen Stücken und füllt damit einen Tiegel, dessen Boden man mit einem etwa $1/_2$ Zoll grossen Loche durchbohrt hat, stellt diesen in einen zweiten ähnlichen Tiegel der Art ein, dass ein genügender Zwischenraum zwischen dem äusseren Boden des beschickten Tiegels und dem inneren Boden des zweiten Tiegels bleibt, in dem sich das Schwefelantimon ansammeln kann, und verstreicht die Fugen zwischen den Tiegeln um dem aufgelegten Deckel sorgfältigst mit Thon. Den äusseren Tiegel stellt man in eine Vertiefung und umgiebt ihn bis zu seinem Rande mit festgestampfter Asche, die daraus hervorstehenden Theile des beschickten Tiegels bedeckt man mit glühenden Kohlen und erhält diese in lebhaftem Brande, bis alles Antimon von dem tauben Gestein abgesaigert und sich am Boden des äusseren Tiegels angesammelt hat. Nach dem Erkalten zerschlägt man denselben vorsichtig, um das Antimon zu wiegen. Es steht dabei nicht zu vermeiden, dass ein gerin-

ger Theil Antimon durch Luft oxydirt wird und bei dem Gestein bleibt, von dem auch nicht alles Schwefelantimon vollständig abtropft.

Will man das Erz direct auf seinen Gehalt an metallischem Antimon probiren, so verfährt man ähnlich wie bei der Bleiprobe, zerreibt 1 Probircentner des Erzes, mischt ihn mit seinem gleichen bis dreifachem Gewichte schwarzen Flusses, setzt 25 Proc. Boraxglas zu, um möglichst leicht schmelzende Schlacken zu erhalten, fügt Eisenfeile hinzu, die jedoch nur 42 Gewichtstheile auf je 100 Theile reinen Schwefelantimons betragen darf, und erhitzt dann in einem Tiegel, bis die Schlacken dünnflüssig geworden ist. Erhitzt man zu stark, so erleidet man durch Verflüchtigung Verlust. Ohne Anwendung von Eisen bleiben die Schlacken antimonhaltig, nimmt man mehr Eisen, als oben angegeben, so wird der Antimonkönig sehr eisenhaltig. Wollte man ein Stück Eisen anwenden, so könnte leicht Verflüchtigung durch die hohe Temperatur eintreten, ehe das Eisen alles Schwefelantimon reducirt hätte. Aus dem gleichen Grunde ist auch die Benutzung von Hammerschlag statt metallischen Eisens zu verwerfen.

6) Proben auf Wismuth. Auch hier, wo die Erze das Metall fast nur im metallischen Zustande enthalten, wendet man die Absaigerungsmethode häufig an. Bei der feinen Vertheilung des Wismuths in den meisten Erzen ist das Resultat in der Regel sehr ungenügend. Man pulvert daher das Erz, versetzt es mit schwarzem Fluss, seinem gleichen Gewichte Boraxglas und giebt eine starke Kochsalzdecke, behandelt die Probe übrigens wie eine Bleiprobe, nur reicht eine niedrigere Temperatur aus, was wohl zu beachten, um Verflüchtigung zu vermeiden.

Sobald die Erze andere durch dieses Verfahren reducirbare Metalle enthalten, kann nur eine chemische Untersuchung Aufschluss ertheilen.

7) Proben auf Zink. Eine eigentlich dokimastische Probe ist für die Zinkerze, den zinkhaltigen Ofenbruch nicht bekannt. Man pflegt auch hier den Reductionsprocess im Grossen mit Quantitäten von etwa 1 Pfund Civilgewicht nachzuahmen. Ist das Probirgut frei von Kieselerde und Schwefel, so vermengt man es mit 15 bis 20 Proc. Kohlenpulver, füllt es in eine Porcellanretorte, deren Hals aus dem Ofen hervorsteht und dadurch genügend kalt bleibt, um die Erstarrung der Zinkdämpfe zu veranlassen. Leichter noch gelingt der Versuch in guten Porcellanröhren, deren offenes Ende man wie den Retortenhals aus dem Ofen hervorragen lässt. Mit einem Korkpfropfen, durch den ein Glasrohr gesteckt ist, verhindert man den zu grossen Luftzutritt zu den Zinkdämpfen. Einer Verstopfung des Retortenhalses, vor der man sich zu hüten hat, ist vorzubeugen durch öfteres Einstossen eines Eisendrahtes. Die Hitze muss etwa eine Stunde lang bis zur Weissgluth gesteigert werden. Man erhält nicht alles Zink im metallischen Zustande, weil die sich gleichzeitig mit den Zinkdämpfen entbindende Kohlensäure durch dieselben zersetzt und Zinkoxyd gebildet wird. Dieses sowie das metallische Zink wird nach dem Zerschlagen der Retorte sorgsam gesammelt, in einem Glaskolben in Salpetersäure gelöst, die Lösung vorsichtig, um Verspritzen zu vermeiden, zur Trockne gebracht, und das trockene Salz in einen Porcellantiegel nach und nach eingetragen, den man sehr langsam in einer eben nur glühenden Muffel erhitzt, weil sonst das Salz, indem es schmilzt und viel salpeterige Säure entwei-

chen lässt, übersteigt. Zuletzt giebt man jedoch starke Rothgluth, bei der nun reines Zinkoxyd zurückbleibt.

Sind die Erze nickelhaltig, so fügt man dem Probirgute 75 Proc. schwarzen Fluss hinzu; sind sie schwefelhaltig, Blende, so müsste etwa das drei- bis vierfache Gewicht schwarzen Flusses genommen werden, was leicht ein Durchschmelzen der Retorte zur Folge haben könnte; man nimmt deshalb nur eben so viel schwarzen Fluss wie Probirgut und fügt halb so viel Eisenfeile hinzu, die die Entschwefelung ebenfalls vollständig bewirkt.

Sind andere flüchtige Metalle gleichzeitig vorhanden, so muss eine chemische Analyse gemacht werden.

8) Proben auf Eisen. Diese sind auf dokimastischem Wege nur ausführbar, wenn die zu probirenden Erze neben dem Eisen im oxydirten Zustande höchstens nur Spuren anderer schwerer Metalle enthalten. Solche Erze sind aber auch allein anwendbar für den Hüttenbetrieb. Man erhält bei diesen Proben kein reines Eisen, sondern ein Roheisen mit nicht stets gleichem Kohlegehalt; waren Mangan, Schwefel, Phosphor zugegen, so ist auch von diesen der Probekönig nicht frei, eben so wenig wie von Silicium; dennoch sind diese Proben, namentlich zur Ermittelung der ausbringbaren Menge Roheisens aus Erzen vor dem Ankauf oder dem Verschmelzen allgemein im Gebrauch und genügen. Es kommt nach dem Vorhergesagten hierbei wesentlich nur darauf an, das Eisen zu reduciren und zu einem Roheisenkönig zusammenzuschmelzen, dies kann aber nur gelingen, wenn man entweder Erze probirt, die lediglich aus oxydirtem Eisen bestehen, oder wenn man bei solchen, welche Kalk, Thonerde, Kieselerde u. s. w. enthalten, was in der Regel in sehr bedeutender Menge der Fall ist, eine Beschickung zusetzt, welche mit den Erden eine gut schmelzbare Schlacke zu bilden vermag, in der es den reducirten Eisentröpfchen möglich ist sich zu sammeln. Das leichtflüssigste Glas aus Kieselerde, Thonerde und Kalk wird erhalten, wenn dieselben im Gewichtsverhältniss von 56 : 14 : 30 stehen, man thut daher gut, durch Zuschlag zu dem Erz so nahe wie möglich ein solches Gewichtsverhältniss der genannten Erden in den Proben zu erzielen, wobei man Magnesia als den Kalk ersetzend betrachtet. Aber selbst eine solche Schlacke, die ungefähr 4 Thle. Kieselerde, 1 Thl. Thonerde, 2 Thle. Kalkerde enthält, ist so schwerflüssig, dass man bei unbequem hoher Temperatur schmelzen müsste. Ein Zusatz von Borax befördert sehr die Schmelzbarkeit und wird daher empfohlen, er könnte allein hinreichen, wenn man nicht bei Anwendung von viel Borax, was namentlich nothwendig seyn würde, wenn das Erz arm an Kieselerde wäre, fürchten müsste, dass sich viel Eisenoxyd auflöste, welches in dieser Verbindung durch Kohle nicht reducirt wird. Flussspath hat nicht den Nachtheil, Eisenoxyd zu lösen, befördert ebenfalls die Schmelzbarkeit der Schlacke, doch minder als Borax und in vielen Fällen ungenügend, besonders wenn freie Kieselerde vorhanden ist, wo sich dann Fluorsilicium verflüchtigt und strengflüssiges Kalkerdesilicat zurückbleibt.

Karsten empfiehlt deshalb in seiner Hüttenkunde, reiche Erze mit einem Zuschlag von 10 Proc. Flussspath und eben so viel Boraxglas im Kohlentiegel einzuschmelzen, bei ärmeren Erzen 25 Proc. Flussspath, 25 Proc. reinen Kalk und 10 Proc. Boraxglas, bei solchen, die

aber nur basische Erden enthalten, statt des Kalkes 25 Proc. gepulverten Quarz anzuwenden. Je dichter die Erze, desto länger müssen sie der Hitze ausgesetzt bleiben.

Das feingeriebene bei 100° C. getrocknete Erz wird in einen Kohlentiegel gegeben, dessen Spur man sorgfältigst geebnet hat; den grössten Theil des Beschickungspulvers vermengt man sorgfältig mit dem Erze, den Rest schüttet man darauf, drückt fest ein, schüttet etwas Holzkohlenpulver auf und bedeckt mit einem gut schliessenden Kohlendeckel. Das Kohlenpulver bleibt zweckmässig weg, wenn der Kohlendeckel gut schliesst; zuletzt verstreicht man den mit einem Thondeckel bedeckten Tiegel mit feuerfestem Thon. Dreiviertel Stunden werden die Proben einem lebhaften Essenfeuer ausgesetzt oder besser in einen stark ziehenden Tiegelofen gestellt, wo man bequem 12 bis 20 Proben gleichzeitig vollenden kann.

Nach dem Erkalten zerschlägt man die Tiegel, wenn sich Schlacke und Roheisenkönig nicht leicht lösen, und trennt durch sanfte Schläge erstere von letzterem, zerstösst sodann die Schlacke und sucht die darin etwa noch vorhandenen Eisenkörnchen mit einem Magneten heraus. Wenn Probe und Gegenprobe gleiches Gewicht zeigen, nur wenig Körnchen in der Schlacke vertheilt gefunden werden und letztere nicht oder nur sehr wenig gefärbt erscheint, ist die Probe für gelungen zu erachten.

Das von Berthier vorgeschlagene Probirverfahren ist sehr umständlich und kann doch nie so genaue Resultate geben, als wenn man alles Eisen des Erzes in Lösung überführt und auf maassanalytischem Wege bestimmt, wozu man sich jedesmal entschliessen muss, wenn genauere Resultate erforderlich sind.

Auf die Beschickungsproben für den Hohofenbetrieb hier näher einzugehen, würde zu weit führen.

8) Probe auf Nickel. Erst Plattner hat eine für die meisten Fälle genügende dokimastische Nickelprobe angegeben; nur bei Gegenwart beträchtlicher Mengen von Kupfer und Antimon ist sie ohne Mitanwendung des nassen Weges nicht brauchbar. Er stellt aber das Nickel nicht rein dar, sondern als eine constante Verbindung aus 4 At. Nickel mit 1 At. Arsen. Sie beruht darauf, dass man durch oxydirendes Schmelzen alle leichter als das Arsennickel oxydirbaren Metalle der Reihe nach verschlackt unter Zusatz eines die Metalloxyde leicht lösenden Glasflusses. Wann diese Operation als beendigt zu betrachten ist, um nicht zuletzt auch das Arsennickel zu oxydiren, wird daran erkannt, dass das vorher blank treibende Korn sich mit einem dünnen Ueberzug von arsensaurem Nickeloxyd bedeckt, der sich langsam auf der Oberfläche herumzieht und zuletzt in die Schlacke übergeht. Sobald sich die Haut zeigt, ist die Probe fertig und erscheint nach dem Erkalten mit einem dünnen apfelgrünen schuppigen Ueberzuge von arsensaurem Nickeloxyd bekleidet.

Probirgut, welches nur aus Arsennickel, Arsenkobalt besteht und kein Kupfer und erdige Gemengtheile enthält, kann direct der Operation unterworfen werden. Ist es stark mit erdigen Gemengtheilen und Schwefelmetallen verunreinigt, so muss es, um aus letzteren den Schwefel zu vertreiben, einer sorfältigen Röstung unterworfen und sodann in einem Tiegel mit dem dreifachem Gewicht schwarzem Fluss, der Hälfte

seines Gewichtes an Boraxglas und eben so viel gewöhnlichem Bouteillenglas, nachdem es mit einer starken Lage Kochsalz bedeckt worden, bei mässiger Hitze eingeschmolzen werden. Man erhält in dem sich bildenden König ein Probirgut, welches zu der Nickelprobe geeignet ist, wenn kein Kupfer und Antimon zugegen waren, die bei dem oxydirenden Schmelzen nicht zu entfernen seyn, und daher das Gewicht des gewonnenen Arsennickels unrichtig machen würden.

Das oxydirende Schmelzen wird auf folgende Weise ausgeführt. Ein Centner des Probirgutes wird mit $^1/_2$ Centner Boraxglas in ein Papier gewickelt und auf einen in der Muffel bis zum Weissglühen erhitzten flachen Thonscherben gelegt. Das Boraxglas wird dünnflüssig, das Probirgut schmilzt und überzieht sich mit einer Oxydhaut, die allmälig von dem Boraxglas aufgenommen wird. Sobald das Metallkorn sich nicht mehr mit einer Oxydhaut zu bedecken scheint, nimmt man den Scherben aus dem Ofen und lässt erkalten. Es ist bis dahin nur Arseneisen oxydirt. Man trägt das Korn mit frischem Boraxglas wieder auf einen weissglühenden Scherben, bis das anfangs mit blanker Oberfläche treibende Korn bei mässiger Hitze der Muffel mit dem dünnen Ueberzuge von arsensaurem Nickeloxyd bedeckt erscheint, worauf man den Scherben sofort herausnimmt und abkühlen lässt. Zeigen sich nach dem Erkalten nicht die apfelgrünen Flecke, sondern erscheint das Metallkorn noch mit einer schwarzen Kruste überzogen, so ist noch Eisen oder Kobalt in dem Kerne enthalten. Man schlägt nach völligem Erkalten die Schlacke ab und unterwirft es nochmals wie vorher mit Boraxglas dem oxydirenden Schmelzen. Hat man dieses zu lange fortgesetzt, so wird das Glas, welches, wenn in dem ersten Schmelzen bereits alles Eisen entfernt war, bei dem zweiten durch das Kobaltoxyd eine schön blaue Farbe erhält, grün oder gar bräunlich grün erscheinen. Letzteres wäre ein Beweis von Nickelverlust.

9) Proben auf Kobalt. Nach Plattner kann man vor dem Löthrohr auf die bei Nickel angegebene Weise viele Arsenmetalle von dem Kobalt und Nickel trennen, wenn man das bei dem ersten Schmelzen bereits von Eisen befreite, stark Arsendämpfe ausstossende blanke Korn in der Reductionsflamme auf Kohle so lange erhitzt, bis kein Arsen mehr verflüchtigt wird und ein nur Nickel und Kobalt enthaltendes Korn darstellen, wenn kein Kupfer und Antimon zugegen war, welches nach der Formel $4 \left\{ \begin{matrix} Ni \\ Co \end{matrix} \right\} As$ zusammengesetzt ist und nachher durch nochmaliges Schmelzen das Kobalt entfernen und bestimmen. Die Probe möchte im Probirofen schwer gut ausführbar seyn, eine andere zureichende dokimastische Probe ist nicht in Gebrauch.

Die nicht aufgeführten schweren Metalle sind entweder bereits in dem Art. Abtreiben Bd. I, S. 66 näher besprochen oder es ist bei geringerer Wichtigkeit für den Hüttenbetrieb oder wegen unüberwundener Schwierigkeiten eine dokimastische Probe nicht üblich. *V.*

Proin s. Orthrin.

Propionamid[1]), syn. Metacetamid, $C_6H_7NO_2$. Es bildet sich beim Zusammenbringen von propionsaurem Aethyloxyd mit

[1]) Dumas, Malaguti u. Leblanc, Compt. rend. T. XXV, p. 657.

Ammoniakflüssigkeit, und zerfällt beim Erwärmen mit Kalium in Cyankalium, Wasserstoffgas und einen Kohlenwasserstoff. Bei der Destillation mit wasserfreier Phosphorsäure geht dasselbe in Propionitril über. Seine Eigenschaften sind nicht weiter bekannt. *Gr.*

Propionitril, syn. Metacetanitril, identisch mit Cyanäthyl. Siehe Aethylcyanür im Suppl. S. 72.

Propionsäure [1]), Syn. Metacetonsäure; eine fette Säure, welche sich unter sehr mannigfaltigen Umständen bildet.

Formel: $HO . C_6 H_5 O_3$ oder $HO . (C_4 H_5)^\frown C_2 O_3$ (Kolbe).

Sie wurde 1844 von Gottlieb entdeckt bei der Einwirkung von schmelzendem Kalihydrat auf Zucker, Stärke, Gummi und Mannit; indessen hatte schon Nöllner 1841 bei der Gährung des Weinsteins eine eigenthümliche Säure bemerkt, welche er, wegen der grossen Aehnlichkeit ihrer Eigenschaften mit der Essigsäure, Pseudoessigsäure nannte. Berzelius hielt dieselbe für ein Gemisch von Buttersäure und Essigsäure, Nicklés für eine gepaarte Verbindung dieser beiden Säuren $= 2 C_6 H_6 O_4 = C_{12} H_{12} O_8$, und nannte sie hiernach Butteressigsäure; Dumas, Malaguti und Leblanc endlich erklärten sie neuerdings für identisch mit der Metacetonsäure. In der That zeigen beide Säuren dieselbe Krystallform, denselben Siedepunkt (140° C.), denselben Geruch, dieselbe leichte Löslichkeit in Wasser und dasselbe Verhalten über der wässerigen Lösung von Phosphorsäure oder Chlorcalcium, ferner entwickeln beide Säuren beim Erhitzen mit arseniger Säure denselben Alkarsingeruch und das Barytsalz beider besitzt dieselbe Krystallgestalt, mit fast genau denselben Winkeln. Nur in einem Punkte konnte bis jetzt diese Uebereinstimmung beider noch nicht nachgewiesen werden; während nämlich die Pseudoessigsäure leicht in Essigsäure und Buttersäure zerfällt, konnte diese Zersetzung bei der Metacetonsäure wenigstens noch nicht beobachtet werden.

Nachdem die genannten Chemiker, Dumas, Malaguti und Leblanc, die Identität der Pseudoessigsäure (Nöllner) oder Butteressigsäure (Nicklés) mit der Metacetonsäure erkannt hatten, gaben sie beiden den gemeinschaftlichen Namen Propionsäure [2]) (erste fette Säure), weil unter den Säuren der Reihe $C_n H_n O_4$ sie zuerst den Charakter der fetten Säuren zeigt, sich aus ihrer Lösung in Form einer Oelschicht abscheiden zu lassen, und mit Alkalien fettig anzufühlende Salze zu bilden.

Nöllner erhielt die Propionsäure zuerst bei der Gährung einer Weinsteinmutterlauge, welche viel weinsteinsauren Kalk enthielt. Lässt man dagegen den rohen oder gereinigten Weinstein für sich gähren, ohne Kalkzusatz, so bildet sich bloss Essigsäure. Es scheint demnach der Kalk für die Entstehung der Propionsäure auf diesem Wege wesent-

---

[1]) Nöllner, Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. XXXVIII, S. 299. — Gottlieb, daselbst, Bd. 52, S. 121. — Redtenbacher, daselbst. Bd. LVII, S. 174 u. Bd. LIX, S. 41. — Böhme, daselbst, Bd. LXIV, S. 328. — Frankland u. Kolbe, daselbst, Bd. LXV, S. 288. — Keller, daselbst, Bd. LXXIII, S. 205. — [2]) Nach einer neueren Arbeit von H. Limpricht und v. Uslar ist die Butteressigsäure eine eigenthümliche, von der Propionsäure verschiedene Säure (Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. XCIV, S. 321).

lich zu seyn. Zu diesem Zwecke neutralisirt man rohen Weinstein, welcher ungefähr 20 Proc. hefige Theile enthält, mit Kalkbrei, filtrirt, und zersetzt die kochende Lösung von weinsteinsaurem Kali durch schwefelsauren Kalk. Ueberlässt man den erhaltenen weinsteinsauren Kalk bei etwas erhöhter Temperatur, am besten an heissen Sommertagen, sich selbst, so kommt er in Gährung, und verwandelt sich, unter Entwickelung von Kohlensäure, in kohlensauren und propionsauren Kalk. Bei der Destillation des Gemenges mit Schwefelsäure erhält man die wasserhaltige Propionsäure (Nöllner). Nach Gottlieb wird die Propionsäure erhalten durch Destillation des Metacetons mit zweifach chromsaurem Kali und Schwefelsäure (s. Bd. V, S. 213). — Frankland und Kolbe erhielten die Propionsäure beim Erhitzen von Cyanäthyl mit Kalilauge. Man erhitzt Kalilauge von mässiger Concentration in einer tubulirten Retorte, lässt tropfenweise Cyanäthyl zufliessen, giesst das Destillat so lange zurück, bis es nicht mehr nach Cyanäthyl, sondern nur nach Ammoniak riecht, und destillirt das in der Retorte bleibende propionsaure Kali mit syrupdicker Phosphorsäure, oder, nach Frankland und Kolbe, mit Schwefelsäure. Das erhaltene Destillat ist wässerige Propionsäure. — Auch bei der Destillation des Cyanäthyls mit einem Gemisch von 1 Thl. englischer Schwefelsäure und 2 Thln. Wasser erfolgt die Zersetzung in schwefelsaures Ammoniak und übergehende Propionsäure: $(C_4H_5)C_2N + 4HO + HO.SO_3 = HO.(C_4H_5)^\frown C_2O_3 + H_4NO.SO_3$ (Frankland und Kolbe). — Nach Redtenbacher versetzt man, zur Gewinnung der Propionsäure, die Lösung des Glycerins in viel Wasser mit gut gewaschener Hefe, und lässt das Ganze bei einer Temperatur von 20° bis 30° C. mehrere Monate lang an der Luft stehen, unter Ersetzen des Wassers und öfterem Umrühren, um die sich erhebende und schimmelnde Hefe gehörig zu vertheilen. Von Zeit zu Zeit muss die sich bildende Säure neutralisirt werden, bis man keine Bildung neuer Mengen von Säure in der Flüssigkeit mehr bemerkt; hierauf wird abgedampft und die Salzmasse mit verdünnter Schwefelsäure destillirt. Die so erhaltene Säure ist niemals ganz frei von Essigsäure und Ameisensäure. — Redtenbacher beobachtete ferner die Entstehung der Propionsäure, neben vielen anderen flüchtigen Säuren, bei der Destillation von Oelsäure mit Salpetersäure. — Nach Guckelberger wird die Propionsäure bei der Zersetzung des Caseïns unter dem Einflusse oxydirender Stoffe erzeugt; so erhielt er dieselbe namentlich bei der Destillation von 1 Thl. trockenem Caseïn mit 3 Thln. Braunstein, 4½ Thln. englischer Schwefelsäure und 30 Thln. Wasser. Dieses Gemisch wird so lange destillirt, als das Destillat noch Geruch zeigt, letzteres, welches sehr sauer ist, mit Kreide neutralisirt und zur Hälfte überdestillirt; hierbei erhält man ein neutrales Destillat, welches alle Aldehyde enthält, und in der Retorte befindet sich eine Lösung von ameisen-, essig-, propion-, butter-, baldrian-, capron- und benzoësaurem Kalk. Man verwandelt diese Kalksalze durch Fällen mit kohlensaurem Natron in Natronsalze, dampft das Filtrat immer weiter ab, um durch wiederholtes Erkaltenlassen Krystalle von essigsaurem und ameisensaurem Natron zu erhalten, versetzt die nicht mehr krystallisirende Mutterlauge mit Schwefelsäure, hebt das obenauf schwimmende bräunliche, ölige Gemisch von Buttersäure, Baldriansäure und Benzoësäure ab, und giesst dann die zurückbleibende Flüssigkeit von dem ge-

bildeten schwefelsauren Natron ab. Wenn man dieselbe nun abermals mit kohlensaurem Natron neutralisirt, im Wasserbade zur Trockne verdampft, und wieder durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt, so scheidet sich ein farbloses, öliges Gemenge von mehreren Säuren ab, aus welchen man durch fractionirte Destillation, zwischen 130° und 140° C. die Propionsäure erhält. — Die Propionsäure bildet sich auch ferner bei der Fäulniss von Linsen oder Erbsen unter Wasser, gleichzeitig mit Buttersäure (Böhme); sowie auch bei der trockenen Destillation des Bienenwachses (Polock).

Zur Darstellung grösserer Mengen von Propionsäure eignet sich vorzüglich folgende Methode von Keller. Eine beliebige Menge Weizenkleie, etwa 2 bis 3 Pfund, wird mit dem zehnfachen Gewichte Wasser von 50° bis 60° C. zu einem Brei angerührt, mit dem vierten Theile gröblich zerschnittener Lederabfälle gemengt und, nach Zusatz von gepulverter Kreide, an einem warmen Orte der Gährung überlassen. Im Winter dauert dieser Process 3 bis 4 Wochen, im Sommer ist er schon in wenigen Tagen vollendet, was man an dem Zusammensinken der vorher schwammig aufgetriebenen Masse erkennt. Man colirt, laugt mit heissem Wasser aus, verwandelt durch Zusatz von kohlensaurem Natron in Natronsalz, und scheidet, nach dem Abdampfen, die Propionsäure mit Schwefelsäure ab.

Eine eigenthümliche Bildungsweise der Propionsäure ist von Strecker [1]) bei der Gährung eines Gemenges von Wasser, Traubenzucker (durch Kochen von Rohrzucker mit Weinsäure erhalten), Kreide, saurer Milch und Käse beobachtet worden. Erhält man diese Mischung einige Tage lang bei einer Temperatur von 30° C., so bildet sich bekanntlich fast nur milchsaurer Kalk mit geringen Mengen von Mannit; in bedeutend grösserer Quantität bildet sich die letztere Verbindung, wenn man jene Mischung während des Winters in einem nur bei Tage geheizten Zimmer abwechselnd einer Temperatur von 20° bis etwa 0° C. während zwei bis drei Monaten aussetzt. Lässt man aber ein solches Gemenge von milchsaurem Kalk und Mannit längere Zeit, etwa einen ganzen Sommer durch bei einer Temperatur von 20° bis höchstens 22° C. stehen, unter bisweiligem Ersetzen des verdunstenden Wassers, so tritt eine weitere eigenthümliche Gährung ein, in Folge deren zuletzt die ganze Masse fast nur aus propionsaurem Kalk besteht, mit geringen Mengen von Valeriansäure und Essigsäure. Da die Milchsäure bei der Gährung gewöhnlich in Buttersäure verwandelt wird, von dieser Säure sich aber keine Spur mehr fand, so kann man annehmen, dass dieselbe durch den atmosphärischen Sauerstoff in Propionsäure und Essigsäure verwandelt wurde. Andererseits muss auch der Mannit zur Entstehung der fetten Säure beigetragen haben, und wurde vielleicht in Propionsäure, Essigsäure, Kohlensäure und Wasserstoff zerlegt:

$$\underbrace{C_{12}H_{14}O_{12}}_{\text{Mannit}} = \underbrace{C_6H_6O_4}_{\text{Propionsäure}} + \underbrace{C_4H_4O_4}_{\text{Essigsäure}} + 2\,CO_2 + H_4.$$

Die möglichst entwässerte Propionsäure krystallisirt in Blättchen, und siedet bei 140° C., nach H. Limpricht und v. Uslar bei 142° C.; sie ist in allen Verhältnissen in Wasser löslich, besitzt einen eigen-

[1]) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. XCII, S. 80.

thümlichen, an Buttersäure und Acrylsäure erinnernden Geruch, und schmeckt im etwas concentrirten Zustande sehr sauer. Ueber wässeriger Phosphorsäure oder Chlorcalciumlösung schwimmt sie als eine ölige Schicht. *Gr.*

Propionsaure Salze. Sie entwickeln beim Erhitzen mit arseniger Säure den Geruch des Alkarsins, und mit verdünnter Schwefelsäure den Geruch der Säure. Alle sind in Wasser löslich und grösstentheils krystallisirbar; die der Alkalien fühlen sich fettig an. Die propionsauren Salze zeigen, in kleinen Stückchen auf Wasser geworfen, die rotirende Bewegung der buttersauren Salze.

Propionsaures Aethyloxyd (Propionsäure-Aether): $C_4H_5O . C_6H_5O_3$. Man erhält diese Verbindung ohne Schwierigkeit, wenn man propionsaures Silberoxyd mit Schwefelsäure und absolutem Alkohol kocht; beim Vermischen mit Wasser scheidet sich alsdann der Aether als eine leichte Flüssigkeit, von angenehmem Obstgeruch ab, der sich jedoch deutlich von dem Geruche des Buttersäure-Aethers unterscheidet.

Propionsaures Ammoniak wird, nach Dumas, durch wasserfreie Phosphorsäure in Cyanäthyl (Propionitril) verwandelt, unter Verlust von Wasser.

Propionsaures Amyloxyd, $C_{10}H_{11}O . C_6H_5O_3$, wurde von Wrightson erhalten durch Destillation eines Gemenges gleicher Aequivalente von schwefelsaurem Amyloxyd-Kali und propionsaurem Kali. Es bildet eine klare, wasserhelle, nach Ananas riechende Flüssigkeit, wenig in Wasser, aber in allen Verhältnissen in Alkohol und Aether löslich, und siedet bei ungefähr 155° C.

Propionsaurer Baryt: $BaO . C_6H_5O_3$. Entsteht durch Neutralisiren der Säure mit kohlensaurem Baryt. Wrightson erhielt beim freiwilligen Verdunsten der wässerigen Lösung sehr schöne, grosse und regelmässige Prismen dieses Salzes. Dasselbe enthält nach dem Trocknen über Schwefelsäure noch 1 Aeq. Wasser, welches erst bei 100° C. fortgeht (Wrightson).

Propionsaures Bleioxyd: $PbO . C_6H_5O_3$. Dieses Salz, durch Neutralisation der Säure mit kohlensaurem Bleioxyd dargestellt, besitzt den süssen Geschmack des essigsauren Bleioxyds, doch gelang es nicht, dasselbe zum Krystallisiren zu bringen; es trocknet vielmehr zu einer gummiartigen Masse ein (Frankland und Kolbe). Nach Keller erhält man dieses Salz durch Sättigen der reinen Säure mit Bleioxydhydrat als eine strahlig krystallinische Masse, welche in der Wärme der Hand zu einer klebrigen Flüssigkeit zerfliesst.

Propionsaures Kali, $KO . C_6H_5O_3$, ist ein weisses, perlmutterglänzendes, fettig anzufühlendes, in Wasser leicht lösliches Salz.

Propionsaurer Kalk, $CaO . C_6H_5O_3$, wird erhalten, nach Wrightson, durch Neutralisiren einer wässerigen Lösung von Propionsäure mit frisch gefälltem kohlensauren Kalk, und krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten der Flüssigkeit in sehr schönen, langen Prismen, welche sich zu büschelförmigen Gruppirungen vereinigen. Das Salz hält sich an der Luft unverändert, und hält, über Schwefelsäure getrocknet, 1 Aeq. Krystallwasser zurück, welches erst bei 100° C. entweicht.

Propionsaures Kupferoxyd, $CuO . C_6H_5O_3$, wie das Kalksalz dargestellt, bildet sehr regelmässige grüne Octaëder, zuweilen

mit Würfelflächen. Es ist in Wasser ziemlich leicht löslich und enthält, über Schwefelsäure getrocknet, stets 1 Aeq. Krystallwasser, welches bei 100° C. fortgeht.

Propionsaures Natron, $NaO . C_6 H_5 O_3$, durch Neutralisiren der Säure mit kohlensaurem Natron erhalten, krystallisirt nur äusserst schwierig und bildet in der Regel eine talgartige Masse. Keller erhielt das Salz einmal krystallisirt, nachdem es zum Schmelzen erhitzt und in möglichst wenig Wasser gelöst worden war. Gottlieb stellte auch ein Doppelsalz von propionsaurem und essigsaurem Natron dar; dasselbe bildet feine, glänzende Nadeln, dem essigsauren Salze sehr ähnlich, ist in Wasser leicht löslich und enthält Krystallwasser.

Propionsaures Silberoxyd: $AgO . C_6 H_5 O_3$. Dieses Salz wird erhalten, wenn man zu der mässig concentrirten Lösung des Natronsalzes so lange salpetersaures Silberoxyd hinzufügt, als noch ein Niederschlag entsteht, diesen dann mit der Flüssigkeit kocht, bis er sich gelöst hat, wobei etwas Silber reducirt wird, und kochend filtrirt. Beim Erkalten scheiden sich alsdann kleine, weisse Krystallblättchen, oder Drusen von feinen Nadeln aus. Bei gewöhnlicher Temperatur hält sich das Salz, unter dem Einflusse des Lichtes, mehrere Wochen unverändert, bei 100° C. jedoch schwärzt es sich, unter theilweiser Zersetzung; bei stärkerem Erhitzen schmilzt es ruhig und verbrennt ganz geräuschlos. Es ist in Wasser weniger löslich als das essigsaure Salz. — Ein Doppelsalz von propionsaurem und essigsaurem Silberoxyd wird erhalten, wenn man eine Lösung von propionsaurem und essigsaurem Natron mit salpetersaurem Silberoxyd kocht und heiss filtrirt. Beim Erkalten scheidet sich das Doppelsalz in glänzenden, nach dem Trocknen lockeren Dendriten ab. Durch Zersetzen des Salzes mit Chlornatrium erhält man beim Abdampfen der Lösung Krystalle von essigsaurem Natron. Die Krystalle des Doppelsalzes schmelzen bei stärkerem Erhitzen nicht und lösen sich schwer in Wasser; die Lösung schwärzt sich beim Kochen unter Reduction von Silber. *Gr.*

Propyl. Radical der Propylverbindungen. Formel: $C_6 H_7$. Mit Bestimmtheit kennt man dieses Radical bis jetzt noch nicht; wahrscheinlich aber macht dasselbe einen Gemengtheil der flüchtigen ölartigen Producte aus, welche sich bei der Elektrolyse des buttersauren Kalis am positiven Pole abscheiden. *Gr.*

Propylal; Zusammensetzung: $C_6 H_6 O_2$. Entsteht nach H. Limpricht und v. Uslar [1]) bei der trockenen Destillation des butteressigsauren Baryts und Bleioxyds neben Propion, und wird durch fractionirte Destillation von diesem getrennt. Der Siedepunkt liegt bei etwa 66° C. Es besitzt einen eigenthümlichen Geruch, mischt sich mit Wasser, Weingeist und Aether, reducirt in der Hitze die ammoniakalische Silberlösung, und färbt sich beim Erwärmen mit Kali gelb. Die ätherische Lösung giebt beim Sättigen mit Ammoniakgas keine Krystalle von Propylalammoniak. Das Propylal löst sich in den concentrirten wässerigen Lösungen der zweifach-schwefligsauren Alkalien unter Wärmeentwickelung und setzt erst nach langem Stehen wenige wawellitartige Krystalldrusen ab. *Gr.*

---

[1]) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. XCIV, S 327.

Propylamin[1]. Die von Wertheim unter den Zersetzungsproducten des Narcotins und Codeïns durch fixe Alkalien, sowie die durch Destillation der Salzlake von Härigen erhaltene organische Base, welche man Propylamin genannt hat, ist nach Hofmann, Trimethylamin. (Siehe Bd. V, S. 239. Vergl. weiter Propylen S. 678).

Gr.

Propylcyanür s. Butyronitril, Suppl.

Propylen, syn. Allylwasserstoff (Kolbe), Metaceten, Tritylen. — Zusammensetzung: $C_6H_6 = (C_6H_5)H$. Zu dem im Artikel „Kohlenwasserstoffe" Bd. IV, S. 568 hierüber Gesagten ist nach den neueren Untersuchungen Folgendes hinzuzufügen. Nach Berthelot und Luca[2]) entsteht das Propylengas bei der Einwirkung von Jodphosphor, PI_2, auf Glycerin, neben Allyljodür (Jodpropylen), C_6H_5I. Vermischt man gleiche Theile krystallisirten Jodphosphor und syrupdickes Glycerin, so tritt alsbald eine heftige Reaction ein; es entwickelt sich Propylengas, während Wasser und Jodpropylen überdestilliren, und in der Retorte bleiben unzersetztes Glycerin, Jod, eine geringe Menge einer jodhaltigen organischen Verbindung, ferner Sauerstoffverbindungen des Phosphors und eine Spur von rothem Phosphor zurück. Bei Anwendung wechselnder Mengen von Glycerin bilden sich auf je 1 Aeq. Jodphosphor, 1 Aeq. Jodpropylen und 4 Aeq. Wasser. Um 1 Aeq. Propylengas zu erhalten, muss man 9 bis 18 Aeq. Jodphosphor anwenden, so dass die Bildung des Propylengases jedenfalls nur secundär und an bestimmte Gränzen gebunden ist, während als Hauptproduct bei der Einwirkung des Jodphosphors auf Glycerin immer das Jodpropylen auftritt. Die Bildung des letzteren beruht, nach Berthelot und Luca, darauf, dass der Jodphosphor auf den Sauerstoff des Glycerins reducirend einwirkt; vielleicht wird dieser Vorgang durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$PI_2 + \underbrace{2\,C_6H_8O_6}_{\text{Glycerin}} = \underbrace{C_6H_5I}_{\text{Jodpropylen.}} + 4\,HO + I + (C_6H_8O_6 + PO_3 - HO).$$

Man erhält das Propylengas im reinen Zustande entweder durch Aufsammeln des bei der Einwirkung von Jodphosphor auf Glycerin sich entwickelnden Gases, oder durch Zersetzung des Jodpropylens mittelst Quecksilber und Chlorwasserstoffsäure. Das nach der ersten Methode erhaltene Product ist im Anfange durch Phosphorwasserstoffgas verunreinigt, nach einiger Zeit aber erhält man dasselbe sehr rein. Zur Darstellung grösserer Mengen von Propylengas mischt man, nach Berthelot und Luca, 50 Grm. Jodphosphor: PI_2 (erhalten durch Auflösen von Phosphor und dem achtfachen Gewicht Jod in Schwefelkohlenstoff und Eindampfen der Lösung in einem Strome von Kohlensäure), mit 50 Grm. syrupdickem Glycerin in einer tubulirten Retorte, und erwärmt im Anfange gelinde, um die Reaction einzuleiten. In der gut abgekühlten Vorlage sammeln sich etwa 30 Grm. Jodpropylen an, welche man

---

[1]) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. LXXIII, S. 208; Bd. LXXIX, S. 29. —
[2]) Annal. de chim. u. phys. [3] T. XLIII, p. 257; Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. XLII, S. 306.

in einem kleinen Kolben mit Gasleitungsröhre, mit 150 Grm. Quecksilber und 50 bis 60 Grm. rauchender Chlorwasserstoffsäure zusammenbringt und gelinde erwärmt, worauf alsbald die Zersetzung der Jodverbindung und die Entwickelung des Propylengases beginnt. Die Ausbeute an letzterem beträgt etwa 3 Liter. Das so dargestellte Product ist durch etwas Chlorwasserstoffsäuregas, sowie durch den Dampf eines chlor- oder jodhaltigen Körpers verunreinigt, welcher letztere sich bei dem Durchleiten des Gases durch eine auf — 40° C. erkaltete Röhre vollständig condensiren lässt.

Nach Limpricht und v. Uslar[1]) tritt das Propylengas auch in geringer Menge bei der Destillation des trockenen butteressigsauren Baryts oder Bleioxyds auf; sie erhielten von 500 Grm. des ersteren etwa 1 Grm. Allylchlorür-Chlorwasserstoff $(C_6 H_5) Cl . H Cl$.

Das Propylengas besitzt einen eigenthümlichen, etwas phosphorartigen, dem ölbildenden Gase ähnlichen Geruch und süsslichen, erstickenden Geschmack. Das specif. Gewicht beträgt 1,498. Durch blosse Temperaturerniedrigung, selbst auf — 40° C. lässt sich dasselbe nicht zu einer Flüssigkeit verdichten; dagegen gelingt die Condensation in der Spitze einer Glasröhre, welche im Uebrigen mit Quecksilber angefüllt ist, durch die Ausdehnung des letzteren beim Erwärmen, unter einem Atmosphärendruck, welcher zwischen dem zur Condensation des Ammoniaks und der Kohlensäure erforderlichen Drucke zu liegen scheint. Das Propylengas löst sich in 6 bis 10 Thln. Wasser; wasserfreier Alkohol löst das 12- bis 13fache, krystallisirte Essigsäure das 5fache Volumen desselben. Von Brom wird es gleichfalls absorbirt, indem es sich damit verbindet; ebenso findet eine reichliche Absorption durch rauchende oder concentrirte Schwefelsäure statt. Jod verbindet sich mit Propylengas unter Einwirkung des Sonnenlichtes zu Allyljodür-Jodwasserstoff (Jodpropylen).

Abkömmlinge des Propylens.

Bromallylbromür, $C_6 H_4 Br_2 = \left(C_6 \left\{\begin{matrix} H_4 \\ Br \end{matrix}\right.\right) Br$, entsteht, nach Cahours, durch Digeriren des Bromallylbromür-Bromwasserstoffs mit alkoholischer Kalilauge; es siedet bei 120° C.; das specif. Gewicht = 1,95.

Durch fortgesetzte Einwirkung von Brom auf das Allylbromür-Bromwasserstoff (s. d. Bd. IV, S. 569.) hat Cahours[2]) eine Reihe von Substitutionsproducten erhalten, von welchen ausser der Zusammensetzung nur die specifischen Gewichte und die Siedetemperaturen angegeben sind.

$C_6 H_6 Br_2 = (C_6 H_5) Br . H Br$ — Allylbromür-Bromwasserstoff, specif. Gewicht 1,97 — Siedetemperatur 143° C.

$C_6 H_5 Br_3 = \left(C_6 \left\{\begin{matrix} H_4 \\ Br \end{matrix}\right.\right) Br . H Br$ — Bromallylbromür-Bromwasserstoff, specif. Gewicht 2,336 — Siedetemperatur 192° C.

$C_6 H_4 Br_4 = \left(C_6 \left\{\begin{matrix} H_3 \\ Br_2 \end{matrix}\right.\right) Br . H Br$ — Bibromallylbromür-Bromwasserstoff, specif. Gewicht 2,469 — Siedetemperatur 226° C.

---

[1]) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. XCIV, S. 329. — [2]) Compt. rend. de l'acad. de soc. T. XXXI, p. 291; Annal. der Chem. und Pharm. Bd. LXXVI, S. 282.

$C_6 H_3 Br_5 = \left(C_6\begin{Bmatrix}H_2\\Br_3\end{Bmatrix}\right)Br \,.\, H Br$ — Tribromallylbromür-Bromwasserstoff, specif. Gewicht 2,601 — Siedetemperatur 255° C.

Durch Destillation dieser Bromverbindungen mit alkoholischer Kalilauge entstehen, nach Cahours, folgende Allylbromüre: Allylbromür, $(C_6 H_5) Br$, specif. Gewicht 1,472, Siedepunkt 62° C.; Bromallylbromür, $\left(C_6\begin{Bmatrix}H_4\\Br\end{Bmatrix}\right)Br$, specif. Gewicht 1,950, Siedetemperatur 120° C.; Dibromallylbromür: $\left(C_6\begin{Bmatrix}H_3\\Br_2\end{Bmatrix}\right)Br$.

Aus dem Allylchlorür-Chlorwasserstoff erhält man durch fortgesetzte Einwirkung des Chlors folgende Reihe von Substitutionsproducten:

$C_6 H_6 Cl_2 = (C_6 H_5) Cl \,.\, H Cl$ — Allylchlorür-Chlorwasserstoff, specif. Gewicht 1,151 — Siedetemperatur 104° C.

$C_6 H_5 Cl_3 = \left(C_6\begin{Bmatrix}H_4\\Cl\end{Bmatrix}\right)Cl \,.\, H Cl$ — Chlorallylchlorür-Chlorwasserstoff, specif. Gewicht 1, 347 — Siedetemperatur 170° C.

$C_6 H_4 Cl_4 = \left(C_6\begin{Bmatrix}H_3\\Cl_2\end{Bmatrix}\right)Cl \,.\, H Cl$ — Bichlorallylchlorür-Chlorwasserstoff, specif. Gewicht 1,548 — Siedetemperatur 195° bis 200° C.

$C_6 H_3 Cl_5 = \left(C_6\begin{Bmatrix}H_2\\Cl_3\end{Bmatrix}\right)Cl \,.\, H Cl$ — Trichlorallylchlorür-Chlorwasserstoff, specif. Gewicht? — Siedetemperatur 220° bis 225° C.

$C_6 H_2 Cl_6 = \left(C_6\begin{Bmatrix}H\\Cl_4\end{Bmatrix}\right)Cl\, H Cl$ — Tetrachlorallylchlorür-Chlorwasserstoff, specif. Gewicht 1,626 — Siedetemperatur 240° bis 245° C.

$C_6 H Cl_7 = (C_6 Cl_5) Cl \,.\, H Cl$ — Pentachlorallylchlorür-Chlorwasserstoff, specif. Gewicht 1,731 — Siedetemperatur 260° C.

$C_6 Cl_8 = (C_6 Cl_5) Cl_3$ — Pentachlorallylchlorid, specif. Gewicht 1,860 — Siedetemperatur 280° C.

Nähere Angaben über die Eigenschaften dieser Verbindungen sind von Cahours nicht gemacht. Hervorgehoben zu werden verdient eine in dieser Reihe vorkommende, auffallende Abweichung von dem Kopp'schen Siedepunktsgesetz; während nämlich die Differenz der Siedetemperaturen bei den meisten der obigen Substitutionsproducten gegen 20° C. beträgt, liegt der Siedepunkt des zweiten Gliedes, des Chlorallylchlorür-Chlorwasserstoffs, um 66° C. höher, als die des vorhergehenden Allylchlorür-Chlorwasserstoffs. —

Unterwirft man obige Chlorverbindungen der Destillation mit alkoholischer Kalilauge, so erhält man, nach Cahours, folgende Reihe der Allylchlorüre, Allylchlorür: $(C_6H_5)Cl$; Chlorallylchlorür, $\left(C_6\begin{Bmatrix}H_4\\Cl\end{Bmatrix}\right)Cl$; Bichlorallylchlorür, $\left(C_6\begin{Bmatrix}H_3\\Cl_2\end{Bmatrix}\right)Cl$; Trichlorallylchlorür, $\left(C_6\begin{Bmatrix}H_2\\Cl_3\end{Bmatrix}\right)Cl$; Tetrachlorallylchlorür, $\left(C_6\begin{Bmatrix}H\\Cl_4\end{Bmatrix}\right)Cl$; und Pentachlorallylchlorür, $(C_6Cl_5)Cl$. Ob dieser letztere Chlorkohlenstoff mit dem Kohlenchlorür, $C_4 Cl_4$, identisch oder homolog ist, müssen erst weitere Untersuchungen lehren.

Allyljodür, syn. Jodpropylen. Zusammensetzung: $(C_6 H_5) I$.

Von Berthelot und Luca entdeckt [1]). Es entsteht bei der Einwirkung des Jodphosphors, PI_2, auf Glycerin und bildet den grössten Theil des hierbei überdestillirenden Products (siehe oben). Man rectificirt letzteres und fängt das bei 101° C. übergehende Destillat für sich auf.

So dargestellt, bildet es eine farblose, ätherartig und hintennach lauchartig riechende Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Das specif. Gewicht beträgt bei + 16° C. 1,789. Unter dem Einflusse von Luft und Licht röthet es sich rasch und verbreitet dann sehr heftig angreifende Dämpfe.

Von Ammoniak wird das Allyljodür zersetzt, unter Bildung von jodwasserstoffsaurem Propylamin (oder wenigstens einer damit isomeren Verbindung). Lässt man wässeriges Ammoniak während 40 Stunden bei 100°C. darauf einwirken, so löst es sich vollständig darin auf, während sich zu gleicher Zeit ein ölartiges Häutchen auf der Oberfläche der Flüssigkeit abscheidet, welches von Allyljodür verschieden, aber nicht weiter untersucht ist. Destillirt man die bei dieser Zersetzung sich bildende Masse mit Kalilauge, so erhält man eine sehr flüchtige und in Wasser lösliche Base, welche zugleich nach Ammoniak und Seefischen riecht. Dieselbe bildet ein in wasserfreiem Alkohol lösliches, zerfliessliches, chlorwasserstoffsaures Salz, welches sich mit Platinchlorid zu einem in gelben Nadeln krystallisirenden, in siedendem Wasser löslichen Doppelsalze verbindet, von der Zusammensetzung $C_6H_9N, HCl + PtCl_2$ (chlorwasserstoffsaures Propylamin-Platinchlorid?). Dieses Doppelsalz zersetzt sich beim schwachen Erhitzen mit Kali ganz plötzlich, unter Bildung eines entzündlichen, nach Ammoniak und Seefischen riechenden, in Wasser leicht löslichen Gases und einer stark alkalischen Flüssigkeit von ähnlichem Geruche. — Ausser dem jodwasserstoffsauren Propylamin bildet sich bei der Einwirkung des Ammoniaks auf Jodpropylen noch eine andere, nicht genau untersuchte Verbindung. Wenn man nämlich die kalihaltige Flüssigkeit, aus welcher das Propylamin durch Kochen ausgetrieben worden ist, mit einem geringen Ueberschusse von Chlorwasserstoffsäure versetzt und im Wasserbade eindampft, so entstehen violettschwarze, lange Nadeln, welche beim Erhitzen schmelzen und sich unter Ausscheidung von Jod und entzündlicher Dämpfe und unter Zurücklassung von Kohle zersetzen. Sie sind in kaltem Wasser unlöslich, in heisser Jodkaliumlösung etwas löslich, in Schwefelkohlenstoff, wasserfreiem Alkohol und in Aether wenig oder gar nicht löslich, und enthalten Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Jod.

Rauchende Salpetersäure wirkt augenblicklich zersetzend auf Allyljodür ein, unter Ausscheidung von Jod; Schwefelsäure zeigt bei gewöhnlicher Temperatur keine Einwirkung; beim Erhitzen aber verkohlt sie die Verbindung und veranlasst die Entwickelung geringer Mengen von Propylengas.

Wasserstoffgas im *status nascens* wirkt reducirend auf Allyljodür, indem es wieder Propylengas erzeugt. Bringt man daher die Jodverbindung in einem Wasserstoffentwickelungsapparat mit Zink und verdünnter Schwefelsäure zusammen, so wird dieselbe beim gelinden Erwärmen

---

[1]) Annal. de chim. et phys. [3], T. XLIII, p. 265. — Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. XCII, S. 307.

zersetzt, und das sich entwickelnde Gas besteht zum vierten Theile aus Propylengas: $C_6 H_5 I + 2 Zn + HO = (C_6 H_5) H + Zn I + Zn O$.

Mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure und Quecksilber zusammengebracht, erhält man aus dem Allyljodür ganz reines Propylengas: $C_6 H_5 I + H Cl + 4 Hg = (C_6 H_5) H + Hg_2 I + Hg_2 Cl$.

Allyljodür-Jodwasserstoff (*jodure de propylene*). — Zusammensetzung: $C_6 H_6 I_2 = (C_6 H_5) I . HI$, wird, nach Berthelot und Luca, erhalten, wenn man etwas Jod in einem mit Propylengas gefüllten Glasballon bringt, und diesen eine Stunde lang dem directen Sonnenlichte, oder einer Temperatur von 50° bis 60° C. während einiger Zeit aussetzt. Es bildet sich alsdann ein Liquidum, welches, durch Schütteln mit Kalilauge gereinigt, farblos ist, einen ätherartigen Geruch besitzt, durch Einwirkung von Luft und Licht aber sich bald färbt und dann sehr heftig auf die Augen wirkt. Es zeigt anfangs einen süssen, nachher stechenden Geschmack. Das specif. Gewicht dieser Flüssigkeit ist 2,490 bei 18,5° C.; bei — 10° C. wird dieselbe noch nicht fest; beim Erhitzen giebt sie Jod aus. Erhitzt man dieselbe mit Kali und Weingeist, so bildet sich Propylengas neben einigen Tropfen einer neuen, wahrscheinlich sauerstoffhaltigen Verbindung.

Wenn man, nach Zinin [1]), alkoholische Lösungen von Schwefelcyankalium und Allyljodür (Jodpropylen) zusammen destillirt, so erhält man eine alkoholische Flüssigkeit, aus welcher sich beim Vermischen mit Wasser ein ölartiger, fast farbloser Körper abscheidet, der alle Eigenschaften des ätherischen Senföls zeigt. Die Bildung dieses Körpers wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$\underbrace{(C_6 H_5) I}_{\text{Allyljodür}} + \underbrace{K . C_2 NS_2}_{\text{Schwefelcyankalium}} = KI + \underbrace{(C_6 H_5) . C_2 NS_2}_{\text{Allylsulfocyanür (Senföl)}}.$$

Es unterliegt somit keinem Zweifel mehr, dass man, wie dies Kolbe schon vor einigen Jahren ausgesprochen hat, das Propylen als Allylwasserstoff, und die aus dem Propylen sich ableitenden Verbindungen als Allylverbindungen zu betrachten hat. *Gr.*

Propyloxydhydrat [2]), syn. Propylalkohol. Zusammensetzung: $C_6 H_7 O . HO$. Wurde von Chancel in dem rohen Fuselöl entdeckt, welches man in Frankreich bei der Reinigung des aus Weintrebern bereiteten Branntweins gewinnt.

Zur Darstellung desselben unterwirft man die bei der Destillation des Fuselöls zuerst übergehenden Mengen einer mehrmaligen Rectification, schüttelt das Destillat mit trockenem kohlensauren Kali und lässt es vor dem Abdestilliren noch 24 Stunden mit Aetzkali in Berührung. Aus dem hierbei erhaltenen Destillationsproducte erhält man das Propyloxydhydrat rein (über die näheren Umstände der Darstellung sind noch keine weitere Mitheilungen gemacht).

Der Propylalkohol bildet eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehm obstartigem, berauschendem Geruch; er ist leichter als Wasser und darin löslich, jedoch nicht in allen Verhältnissen, sie-

[1]) Petersb. Acad. Bull. XIII, S. 288. — Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. XCV, S. 128. — [2]) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVII, S. 127; Compt. rend. T. XXXVII, p. 410. — Jahresber. von Liebig u. Kopp für 1853, S. 503.

det bei 96° C. Seine Dampfdichte ist 2,02. — Mit Buttersäure und Chlorwasserstoffsäure behandelt, entsteht buttersaures Propyloxyd, welches einen reinen Ananasgeruch besitzt.

Beim Vermischen des Propylalkohols mit concentrirter Schwefelsäure entsteht Propyloxydschwefelsäure, welche jedoch im isolirten Zustande noch nicht dargestellt ist. Das propyloxydschwefelsaure Kali, $KO \,.\, SO_3 + C_6 H_7 O \,.\, SO_3$, wird erhalten, wenn man die obige Mischung mit kohlensaurem Kali neutralisirt, die Lösung bei 100° C. zur Trockne verdampft und den Rückstand mit siedendem starkem Alkohol auszieht. Beim Erkalten krystallisirt dasselbe in feinen, in Wasser leicht löslichen Nadeln aus.

Propyloxydsulfokohlensaures Kali, $KO \,.\, CS_2 + C_6 H_7 O \,.\, CS_2$, wird erhalten durch Vermischen einer Lösung von Kalihydrat in Propyloxydhydrat mit Schwefelkohlenstoff. *Gr.*

Prosopit (von πρόσοπον, Maske, wegen seines gewissermaassen maskirten Auftretens) wurde ein Mineral aus dem Altenberger Zinnstockwerke im Sächsischen Erzgebirge genannt, welches seit Werner's Zeit nur als Pseudomorphose nach einer unbestimmten Species bekannt war. Breithaupt[1]) glaubte in diesen Aftergebilden die Form des Schwerspaths zu erkennen, und betrachtete dieselben als Pseudomorphose von Speckstein nach Schwerspath. Neuere Untersuchungen[2]) stellten jedoch heraus, dass man es hier nur mit einer schwerspathähnlichen Form zu thun habe, die einem, auch in unveränderten Krystallen vorkommenden Minerale angehört, welches eine wasserhaltige Verbindung von Fluoraluminium mit Fluorcalcium ist. In seinem unveränderten Zustande bildet der Prosopit farblose, durchsichtige und glasglänzende Krystalle, welche gruppenweis und einzeln auf einem quarzitartigen Gesteine aufgewachsen vorkommen, und von blättrigem Eisenglanz überwachsen zu seyn pflegen. Härte zwischen Apatit und und Flusspsath. Jene specksteinartige Substanz, in welche die meisten Prosopitkrystalle umgewandelt sind, ergab sich bei näherer Untersuchung als ein normaler Kaolin, von der Zusammensetzung $3 Al_2 O_3 \,.\, 4 Si O_3 + 6 HO$. Zu Schlackenwald in Böhmen kommen Afterkrystalle von Apatit (Pseudo-Apatit) nach einem Minerale vor, dessen Form, wie Hausmann fand, sich auf die des Prosopit zurückführen lässt. In unverändertem Zustande ist dieser Schlackenwalder Prosopit bisher nicht angetroffen worden. Soviel sich aus einigen Umständen schliessen lässt, enthielt derselbe, ausser Fluor, Aluminium und Calcium, wahrscheinlich noch Phosphorsäure, Manganoxydul und Eisenoxydul[3]). Schwerspath, Prosopit, Herderit (phosphorsaure Thonerde-Kalkerde) und Datolith besitzen sehr ähnliche Krystallformen, was aus einer gewissen Analogie ihrer chemischen Constitution erklärt werden kann[4]). *Th. S.*

Protein u. Proteinkörper s. Blutbilder, Suppl.

Protid s. Blutbilder, Suppl.

---

[1]) Berg- und hüttenm. Ztg. Jahrg. 1852, S. 189. — Blum's Pseudomorphosen, zweiter Nachtrag, S. 138. — [2]) Th. Scheerer, über Pseudomorphosen u. s. w. (Erste Fortsetzung) in Annal. der Physik, Bd. 90, S. 315. — [3]) Dieselbe Abhandlung (Dritte Fortsetzung) in den Annal. der Physik, Bd. 92, S. 612. — [4]) Ueber eine Beobachtung Dana's in Betreff des Prosopit, von Th. Scheerer, im Journ. für prakt. Chem. Bd. 63, S. 450.

Protoxyd, von πρώτος, der erste, nennt man namentlich in Frankreich die niedrigste Oxydationsstufe eines Metalls; die zweite heisst dann Deutoxyd, die dritte Tritoxyd, die höchste Peroxyd. In gleicher Weise hat man auch die Benennung Protochlorid, Deutochlorid u. s. w. *Wp.*

Provencer Oel nennt man das aus reifen Früchten gleich nach dem Einsammeln kalt ausgepresste Olivenöl[1]). Es kommt aus der Provence (daher der Name) und anderen südeuropäischen Ländern. *Wp.*

Prunellsalz s. *Nitrum tabulatum.*

Prunin, syn. mit **Bassorin**, s. **Pflanzenschleim**.

Prussin; **Prussian**. Graham nimmt in den sogenannten Ferrocyanverbindungen, oder den analogen Verbindungen von Kobalt und anderen Metallen ein Radical C_6N_3 an, welches also dem Cyan polymer und gleich ist 3 Aeq. Cyan $= Cy_3$; er nennt dieses Radical, da Cyanwasserstoffsäure und Berlinerblau *prussic acide*, *prussic blue* sind, „Prussin" und bezeichnet es mit $Pr = Cy_3$. Statt Prussin wird zweckmässiger noch Prussian gesetzt (Otto).

Die Ferrocyanwasserstoffsäure = Prussineisenwasserstoff = $\left\{\begin{matrix}H_2\\Fe\end{matrix}\right\}$ Pr.

Das Ferrocyankalium = Prussineisenkalium oder Kaliumeisenprussianür $\left\{\begin{matrix}K_2\\Fe\end{matrix}\right\}$ Pr.

Die analogen Ferrocyanmetalle überhaupt sind Prussineisenmetalle oder Eisenprussianüre = $\left\{\begin{matrix}M_2\\Fe\end{matrix}\right\}$ Pr.

Das Berlinerblau = $\left\{\begin{matrix}2\,Fe_2\\3\,Fe\end{matrix}\right\}$ 3 Pr oder $(3\,Fe\,.\,Pr) + 2\,(Fe_2\,Pr)$.

Ferridcyankalium = Prussineisenkalium oder Eisenprussianidkalium = $\left\{\begin{matrix}K_3\\Fe_2\end{matrix}\right\}$ 2 Pr.

Die Cobaltcyanidwasserstoffsäure = Prussincobaltwasserstoff oder Cobaltprussianidwasserstoff = $\left\{\begin{matrix}H_3\\Co_2\end{matrix}\right\}$ 2 Pr.

Das Cobaltcyanidkalium = Prussincobaltkalium oder Kaliumkobaltprussianid = $\left\{\begin{matrix}K_3\\Fe_2\end{matrix}\right\}$ 2 Pr.

Nach dieser Ansicht bleibt unerklärt, warum z. B. in den Ferrocyanmetallen das Eisen sich anders verhält wie die anderen Metalle, indem es hier nicht ersetzbar ist wie das zweite Metall, was doch der Fall seyn müsste, wenn es auch als basisches Element wie das andere Metall mit dem Radical verbunden, und nicht im Radical selbst enthalten wäre. *Fe.*

Pseudoalkarnin syn. mit **Anchusasäure**, s. d.

Pseudo-Apatit. Auf der Grube Kurprinz bei Freiberg hat man zahlreiche hexagonale Krystalle (hexagonale Säule mit basischer Endfläche) in einem dortigen Gange aufgewachsen gefunden, welche von einer anscheinend amorphen, mehr oder weniger porösen, durch

[1]) Siehe den Art. Fette. Bd. III.

eingemengtes Eisenoxyd röthlich gefärbten Masse gebildet werden. Nach Rammelsberg [1]) besteht diese Masse aus phosphorsaurer Kalkerde mit etwas kohlensaurer Kalkerde. Plattner fand ausserdem noch geringe Mengen phosphorsaurer Thonerde und schwefelsaurer Kalkerde darin. Ueber die Entstehung dieses sogenannten Pseudo-Apatit sind zwei verschiedene Ansichten geäussert worden. Breithaupt [2]) ist der Meinung, dass diese Krystalle Afterbildungen nach Grünbleierz (s. d.) seyen, während andererseits angenommen wird, dieselben seyen nichts als ein zersetzter Apatit. Für die erstere Ansicht sprechen die Art des Vorkommens und der ganze Habitus der Krystalle. Freilich dürfte aber zugleich zu berücksichtigen seyn, dass sich eine Pseudomorphose von Apatit nach Grünbleierz sonst nirgends gefunden hat, während man Apatit-Krystalle von der gedachten Art der Zersetzung von mehreren Fundorten kennt, so z. B. von Snarum in Norwegen. — Ein anderes, mit dem Namen Pseudo-Apatit belegtes Mineral-Gebilde, welches zu Schlackenwalde in Böhmen vorkommt, scheint eine Pseudomorphose nach Prosopit (s, d.) zu seyn. *Th. S.*

Pseudo-Cerain. Lewy hatte, hauptsächlich wohl geleitet von Gerhardt's theoretischen Ansichten, angegeben, dass nach seinen Versuchen das Cerin, der in Alkohol lösliche Theil des Wachses, beim Schmelzen mit Kali-Kalk unter Wasserstoffentwickelung sich in Stearinsäure verwandle (siehe Supplement dieses Handwörterbuchs, S. 745); Warrington und Francis erhielten, indem sie Lewy's Versuche wiederholten, beim Schmelzen von Wachs mit Kalihydrat eine gallertartige Seife, welche in reinem Wasser schwierig löslich war und aus dieser Lösung durch Salz wieder ausgeschieden werden konnte. Diese Seife, mit Säure zersetzt, gab einen wachsartigen Körper, der bei 74°C. schmolz, nach dem Erkalten aber keine krystallinische Beschaffenheit zeigte, der nicht sauer reagirte und nicht durch kohlensaures Natron verseift wurde; dieser Körper konnte daher nicht Stearinsäure seyn; dagegen hatte er Aehnlichkeit mit dem Cerain, wie Ettling es beschreibt (s. Bd. II, S. 108); deshalb nannten Warrington und Francis diese jedenfalls noch unreine Substanz Pseudo-Cerain [3]).

Fe.

Pseudochinin. Mengarduque fand in einem alten Chinaextract von unbekanntem Ursprung, welches weder Chinin noch Cinchonin, noch Chinovatin enthielt, eine organische Base, welche nach der Meinung von Pelouze neu ist, da sie in den Eigenschaften und in der Zusammensetzung von den übrigen Basen der Chinarinde sich unterscheidet. Sie enthält 76,6 Kohlenstoff, 8,1 Wasserstoff, 10,3 Stickstoff und 5,0 Sauerstoff.

Zur Darstellung der Base wird das Extract mit dem gleichen Gewichte Salmiak gekocht, so lange sich noch Ammoniak entwickelte; beim Abkühlen scheidet sich eine braune syrupartige Masse in reichlicher Menge aus, während die überstehende Flüssigkeit jetzt klar und gelb erscheint; sie wird abgegossen oder filtrirt und das Filtrat mit Ammoniak gefällt; der gelbe flockige Niederschlag wird getrocknet

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LV, S. 486. — [2]) Dessen Handbuch der Mineralogie, Bd. II, S. 283. — [3]) London, Edinburgh and Dublin philisoph. Magaz. 1844. Jan. p. 17. — Pharm. Centralbl. 1844, S. 191.

und dann mit kaltem Aether behandelt, welcher die Unreinigkeiten löst und das neue Alkaloid als eine weisse pulverige Masse zurücklässt. Diese Base ist ein weisses geschmackloses Pulver, unlöslich in Wasser und in Aether, Weingeist löst es besonders in der Wärme, und aus der alkoholischen Lösung krystallisirt es beim Verdampfen in regelmässigen Prismen; Wasser fällt es aus der weingeistigen Lösung.

In der Hitze schmilzt das Pseudochinin; an der Luft erhitzt, verbrennt es mit blauer Flamme ohne Rückstand; in Chlorwasser löst es sich bei Zusatz von Ammoniak mit rothgelber Farbe (Chinin giebt eine grüne Lösung). Die Base löst sich selbst in verdünnten Säuren leicht auf; diese Lösungen können ganz neutral erhalten werden; ihre wässerigen Lösungen werden durch Kali, Natron oder Ammoniak gefällt; umgekehrt treibt das Pseudochinin beim Kochen aus den Ammoniaksalzen Ammoniak aus.

Die Lösung des chlorwasserstoffsauren Salzes krystallisirt beim Abdampfen nicht; das schwefelsaure Salz ist neutral und bitter, es krystallisirt aus den Lösungen in deutlichen flachen zugespitzten Prismen. Ob das Pseudochinin identisch ist mit dem Chinidin von Winckler, mit dem es die Unlöslichkeit in kaltem Aether gemein hat, lässt sich nach der vorliegenden Untersuchung nicht entscheiden.[1]). *Fe.*

Pseudo-Erythrin, i. e. lecanorsaures Aethyloxyd, nach Schunck (s. Bd. II, S. 971 u. Bd. IV, S. 790).

Pseudo-Essigsäure von Nöllner, s. Butteressigsäure (Supplement, S. 659).

Pseudomorphin s. Phormin.

Pseudomorphosen. Das Wichtigste über diese interessante Art von Krystall-Gebilden findet man in den beiden Artikeln Afterkrystalle und Paramorphose. *Th. S.*

Pseudo-Orcin nannte Stenhouse zuerst den durch Zersetzung von Pikroerythrin dargestellten, süsslich schmeckenden Körper, wegen seiner Aehnlichkeit mit Orcin; später nannte er ihn Erythroglucin (s. Pikroerythrin, Zersetzungsproducte). *Fe.*

Pseudo-Paramorphose s. Paramorphose (Bd. VI, S. 60).

Pseudosolanin oder Pflanzenapatit nannte Döbereiner den durch Ammoniak im Safte von Kartoffeln erzeugten Niederschlag, welcher, nach Spatzier, Solanin seyn sollte, sich aber als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia mit anhängender organischer Substanz auswies. *Wp.*

Pseudotoxin, von ψεύδος, falsch und τόξον, Gift, nennt Brandes ein aus Belladonnablättern bereitetes Extract von hellgelber Farbe, welches in Wasser und Weingeist löslich, in Aether und absolutem Alkohol unlöslich ist, und dessen Auflösungen durch Gallustinctur

---

[1]) Compt. rend de l'acad. XXVII, p. 221. — Journ. f. prakt. Chem. XLV, S. 356. Pharm. Centralbl. 1848, S. 795. — Jahresbericht von Liebig und Kopp, 1847 und 1848, S. 621.

und essigsaures Blei gefällt, von Eisensalzen grün gefärbt werden. Es ist keine reine Substanz und verdankt seine giftige Wirkung nur einem Gehalt an Atropin. Daher auch der Stickstoffgehalt desselben.
Wp.

Pseudoveratrin, nennt Poggendorff eine harzartige Substanz aus dem Sabadillsamen, welche auch den Namen Helonin (von *Helonias officinalis*, der angeblichen Stammpflanze des Sabadillsamens), Veratrinharz oder Veratrin, zum Unterschied von dem französischen Veratrine, führt, welche letztere Benennung das bei uns Veratrin genannte Alkaloid bezeichnet.

Man erhält das Pseudoveratrin, nach Couërbe, folgendermaassen [1]: Der Sabadillsamen wird mit Alkohol vollständig ausgekocht, der Alkohol abdestillirt und der Rückstand mehrmals mit Wasser behandelt, welches mit Schwefelsäure angesäuert ist. Der sauren Flüssigkeit setzt man tropfenweise Salpetersäure zu, wodurch eine pechartige Substanz abgeschieden wird, giesst von dieser ab und fällt mit Kali. Der dadurch entstandene Niederschlag wird in Alkohol gelöst, nach dessen Verdunstung eine schwach gelb gefärbte harzartige Masse zurückbleibt, aus welcher man mit Wasser das Sabadillin und dann mit Aether das Veratrin auszieht. Das Pseudoveratrin bleibt ungelöst zurück. Es ist braun, bei gewöhnlicher Temperatur fest, schmilzt bei + 185° C. und zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen unter Entwickelung stickstoffhaltiger Producte. Es ist in Alkohol löslich, aber nicht in Wasser und Aether. Von verdünnten Säuren wird es zwar aufgelöst, aber es neutralisirt sie nicht. Salpetersäure giebt damit keine Oxalsäure, Chlor wirkt nicht merklich darauf ein. Nach Couërbe besteht es aus $C_{14}\,H_{18}\,N\,O_3$. *Wp.*

Psilomelan s. **Manganerze** und **Braunstein**.

Pteleyl u. Verbindungen s. **Mesitylol**.

Pteritannsäure. Diese Säure findet sich, nach Luck, [2] nebst Tannaspidsäure und Filixsäure in der Wurzel oder den Stängelbasen von *Aspidium filix mas*. Ihre Formel ist: $HO \cdot C_{24}\,H_{14}\,O_7$.

Man stellt die Pteritannsäure auf folgende Art dar: Die getrocknete, auf dem Bruche grüne Farrnwurzel wird mit 75 bis 80procentigem Weingeist ausgezogen, und von dem Auszuge der Alkohol nach Zusatz von $^1/_6$ des Gewichts der Wurzel Wasser abdestillirt. Dadurch scheidet sich an der Oberfläche eine schmierige Schicht ab, welche von der darunter befindlichen Flüssigkeit abgesondert wird. Letztere wird mit Wasser verdünnt, dann setzt man etwas Salzsäure hinzu und löst darin bis zur Sättigung zerstossenes Glaubersalz auf. Dadurch entsteht ein Niederschlag, welcher ausgepresst, mit sehr verdünnter Salzsäure eine halbe Stunde lang digerirt, gewaschen, getrocknet und mit weingeistfreiem Aether behandelt wird, welcher die Pteritannsäure auflöst und Tannaspidsäure zurücklässt. Man destillirt den Aether ab, behandelt den Rückstand mit destillirtem Steinöl, so lange dasselbe etwas auszieht, löst ihn wieder in Aether auf und destillirt denselben ab, wodurch noch anhängendes Steinöl entfernt wird. Die Pteritannsäure bleibt als schwarzbraune, amorphe, glänzende Masse

---

[1] Annal. de chim. et de phys. T. LII, p. 352. — [2] Jahrb. f. prakt. Pharm. Bd. XXII, S. 129.

zurück, welche zerrieben ein rehfarbiges, etwas ins Röthliche spielendes, elektrisches Pulver darstellt. Sie ist leicht in Aether und starkem Weingeist löslich, unlöslich in Wasser, Terpentinöl, Steinöl und fetten Oelen. An der Luft oxydirt sie sich allmälig. Auf Platinblech erhitzt, schmilzt sie leicht, entwickelt balsamisch riechende Dämpfe und verbrennt mit leuchtender Flamme und Hinterlassung einer glänzenden Kohle. Von concentrirter Schwefelsäure wird die Pteritannsäure mit gelbbrauner Farbe aufgelöst, die beim Erwärmen ins Rothbraune übergeht. Salpetersäure verwandelt sie in eine gelbbraune Substanz. Die braune Auflösung derselben in Kalilauge wird durch Sauerstoffaufnahme an der Luft braunroth. Ihre weingeistige Lösung röthet Lackmuspapier und fällt Leimsolution in Flocken. Chlorcalcium und Chlorbarium werden nur nach Zusatz von Ammoniak gefällt. Eisenchlorür und Eisenchlorid geben grüne Niederschläge. Salpetersaures Silber trübt sich nicht mit Pteritannsäure, aber die Flüssigkeit färbt sich braun und giebt auf Zusatz von Ammoniak einen kermesbraunen Niederschlag. Platinchlorid und essigsaures Kupfer geben ebenfalls braune Präcipitate, wenn Ammoniak zugesetzt wird. Durch Fällung von essigsaurem Blei mit einem Ueberschuss an Pteritannsäure erhält man ein braunes Bleisalz, $PbO, HO . 2 C_{24} H_{14} O_7$. Lässt man das essigsaure Blei vorwalten oder fällt man mit basisch essigsaurem Blei, so hat der Niederschlag die Zusammensetzung $PbO . C_{24} H_{14} O_7$. Aus der über dem Niederschlage stehenden Flüssigkeit fällt Ammoniak eine dritte Bleiverbindung: $3 PbO, HO . 2 C_{24} H_{14} O_7$.

Bichlorpteritannsäure, $C_{24} H_{13} Cl_2 O_8$, entsteht durch Einleiten von Chlor in Wasser, worin Pteritannsäure suspendirt ist. Man wäscht das Product mit Wasser und löst es in Aether, bei dessen Verdunstung es als amorphe Substanz zurückbleibt, die beim Zerreiben hell lehmfarbig wird. Sie ist fast geschmacklos, riecht schwach, aber angenehm nach Obst, und löst sich leicht in Aether und Alkohol. Die weingeistige Lösung schlägt Eisensalze schmutzig grün, essigsaures Blei braun nieder. Leimlösung wird schwach, salpetersaures Silber, Chlorbarium und Chlorcalcium werden gar nicht getrübt.

Trichlorpteritannsäure, $C_{24} H_{12} Cl_3 O_8$, ist eine wanzenbraunes Pulver von eigenthümlichem, schwachem Geruche und kaum merklicher Bitterkeit, welches sich bildet, wenn man über trockene Pteritannsäure einen Strom trockenes Chlorgas leitet. In Alkohol und Aether ist die Substanz leicht löslich, unlöslich in Wasser und Oelen. Die weingeistige Lösung röthet Lackmuspapier stark und verhält sich übrigens gegen Metallsalze wie die der vorhergehenden Säure. Das mit basisch essigsaurem Blei erhaltene Bleisalz enthält 25,48 Proc. Bleioxyd.

Aethyloxydpteritannsäure, $C_4 H_5 O . C_{24} H_{14} O_7 + HO . C_{24} H_{14} O_7$. Diese Verbindung wird dadurch hervorgebracht, dass man Pteritannsäure mit Weingeist und Salzsäure kocht und dann der purpurrothen Flüssigkeit Wasser hinzufügt. Sie wird davon entweder als hellpurpurrothviolettes Pulver oder als dunkle, harzartige Masse gefällt, je nach der Menge des angewandten Wassers. Die Aethyloxydpteritannsäure hat einen schwachen, unangenehmen Geruch. Sie löst sich leicht in Aether und Alkohol mit dunkler Purpurfarbe und bleibt beim Verdunsten des Auflösungsmittels als harzartige, dunkel purpurfarbige Masse zurück. Die Lösung zersetzt sich mit der Zeit, und man hat dann

bloss Pteritannsäure in der Flüssigkeit; durch Zusatz von Salzsäure wird aber diese Zersetzung retardirt oder ganz verhindert. Sie röthet Lackmuspapier kaum merkbar, trübt Leimlösung schwach, schlägt nach Zusatz von Ammoniak Chlorbarium und Chlorcalcium grün, Eisenchlorür und essigsaures Eisenoxyd schwarzgrün, essigsaures Kupferoxyd und Chloraluminium violett und Zinnchlorür blaugrün nieder. Ueberschüssige Aethyloxydpteritannsäure giebt mit essigsaurem Blei einen grünen Niederschlag, der 10,50 Proc. Bleioxyd enthält. Fällt man mit einer unzureichenden Menge von basisch essigsaurem Blei, so ist der Bleigehalt des Niederschlags = 21,55 Proc.; wird endlich überschüssiges Bleisalz angewendet, so enthält er 33,25 Proc. Bleioxyd. Die Aethyloxydpteritannsäure wird von Kali und Ammoniak mit schön grüner Farbe aufgelöst. Die Lösung färbt sich aber bald braun. Concentrirte Schwefelsäure löst dieselbe mit brauner Farbe auf und lässt sie auf Zusatz von Wasser wieder fallen. Von Chlor und Salpetersäure wird sie zersetzt. *Wp.*

Ptyalin, Speichelstoff, nannte Berzelius eine aus Menschenspeichel dargestellte Masse. Derselbe Name wurde von späteren Forschern Substanzen beigelegt, die auf andere Weise aus Speichel gewonnen, und mehr oder weniger verschieden sind von dem, was Berzelius so bezeichnete. Berzelius [1]) schüttelte Menschenspeichel mit Wasser, und entfernte durch Filtriren den grössten Theil des Schleims. Das abgedampfte Filtrat, eine farblose, gummiähnliche Masse, neben Ptyalin noch Schleim, Kochsalz und freies Alkali enthaltend, extrahirte er mit Alkohol, löste den Rückstsnd in Wasser, neutralisirte mit Essigsäure und erschöpfte abermals den Abdampfrückstand mit Alkohol, um das gebildete essigsaure Natron zu beseitigen. Auflösen des noch etwas schleimhaltigen Rückstandes in Wasser, Filtriren und Abdampfen führte zur Gewinnung des Ptyalins.

So bereiteter Speichelstoff ist trocken eine farblose, durchsichtige Substanz, quillt mit Wasser behandelt auf, wird weiss, undurchsichtig schleimig und löst sich endlich zu einer klaren Flüssigkeit. Gerbsäure, Sublimat, Bleiessig, salpetersaures Silberoxyd und Mineralsäuren geben keinen Niederschlag mit der Lösung.

Gmelin's [2]), C. G. Mitscherlich's [3]) und Simon's [4]) Darstellungsmethoden des Speichelstoffes weichen sämmtlich etwas von obiger ab. Simon giebt demungeachtet die Reactionen seines und des von Mitscherlich dargestellten Ptyalins als übereinstimmend mit der von Berzelius gefundenen an, führt ausserdem noch eine Reihe von Metallsalzen auf, mit denen die Speichelstofflösung ebenfalls keinen Niederschlag giebt.

Dass unzweifelhaft mannigfach verunreinigte Massen als Ptyalin untersucht wurden, geht schon aus der verschiedenen Beschaffenheit der Aschenrükstände, welche Berzelius, Mitscherlich, Simon durch Verbrennen derselben erhielten, hervor.

Eine von S. Wright [5]) als Ptyalin beschriebene Masse wurde aus dem ätherischen Auszuge des Speichelrückstandes gewonnen, und ist

---

[1]) Lehrbuch der Chemie. 3. Aufl. Band 9. S. 217, und Thierchemie. 1831. S. 149. — [2]) Gmelin, Chemie, Band II, S. 1030. — [3]) Annal. der Physik, Bd. XXVI, S. 23. — [4]) Medicinisch-analytische Chemie. Band I, S. 169. — [5]) On the Physiology and Pathology of the Saliva. London 1842.

leichter löslich in Alkohol und Aether, als in Wasser; offenbar also kaum ähnlich dem oben beschriebenen Ptyalin. — Mulder[1]) hält das Ptyalin für den eigenthümlich riechenden Stoff im Speichel; der Geruch soll durch Alkalien vermindert, durch Säuren verstärkt werden.

Lehmann[2]) betrachtet die organische Materie des Parotis-Secrets als Ptyalin, und fand, dass dasselbe von dem damit verbundenen Kalk und Alkali befreit schwerlöslich in Wasser wird. Alkali- und säurehaltiges Wasser lösen es leicht. Am reinsten erhielt Lehmann die Substanz, wenn er den spirituösen Speichelauszug mit Alkohol und Aether behandelte. Der Rückstand, Ptyalin, war gallertartig, farblos. In alkalischer Lösung giebt Essigsäure und Salpetersäure einen flockigen Niederschlag, welcher im Ueberschuss des Fällungsmittels sich wieder löst. Ein Niederschlag bildet sich in derselben Lösung ferner, nach Zusatz von Salmiak, durch Erhitzen; durch Gerbsäure und basisch essigsaures Bleioxyd; nicht dagegen durch Alaun und schwefelsaures Kupferoxyd. Blutlaugensalz trübt die essigsaure Lösung. Dem Natronalbuminat und Casein sehr ähnlich, darf dieser Stoff doch mit demselben nicht verwechselt werden[3]). Im gemischten Speichel stört, nach Lehmann, die Beimengung von Schleim etc. obige Reactionen, und ist der Grund der differenten Angaben von Berzelius, Gmelin etc.

Das alkalireiche Ptyalin, welches Lehmann[4]) aus dem Rückstande des Parotis-Secrets vom Pferde dargestellt hat, betrug 23,33 % dieses Rückstandes, und gab 5,67 % einer fast nur aus Kalk und kohlensaurem Alkali bestehenden Asche. In demselben Secret vom Menschen hat Mitscherlich 0,52 % alkalireiches Ptyalin gefunden[5]).

Bidder und Schmidt[6]) fanden in den isolirt und gemischt aufgefangenen Secreten der Speicheldrüsen und der Mundschleimhaut des Hundes, neben Schleim eine eigenthümliche organische Materie, deren Menge zu gering war, um sie genauer zu bestimmen.

Erst nachdem der Name Ptyalin in die Wissenschaft eingeführt war, wurde von Leucks[7]) das Vermögen des Speichels, Amylum in Zucker umzuwandeln, beobachtet. Mialhe[8]) hat später einen Speichelstoff (*Diastase salivaire*), welcher jedoch nach Lehmann neben Ptyalin, Schleim und Salze enthält, beschrieben. Die charakteristische Eigenschaft desselben, Amylum in Dextrin und Zucker umzuwandeln, würde dem Ptyalin wenigstens ähnliche chemische Selbständigkeit sichern, wie sie das Pepsin besitzt, wenn sich nicht leider herausgestellt hätte, dass dem nach Berzelius, Gmelin etc. dargestellten Speichelstoff, ebensowenig jene Fähigkeit anhaftet, wie der von Wright so bezeichneten Masse[9]).

V—r.

Puddeln s. Eisen, Bd. II, S. 736.

Pulsatillencamphor, syn. mit Anemon, s. d.

Pulver s. Schiesspulver.

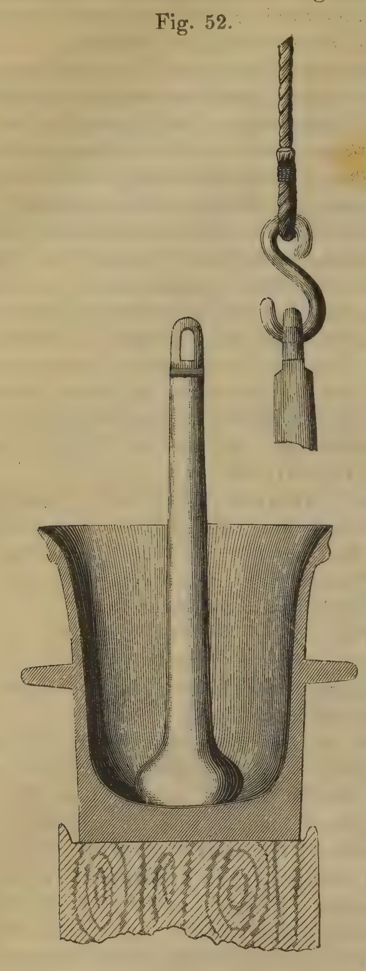
Pulverisiren. Das Verwandeln der verschiedenartigsten Körper in Pulver von grösserer oder geringerer Feinheit ist eine mecha-

---

[1]) Versuch einer allgem. physiol. Chemie. Braunschweig. S. 945. — [2]) Physiol. Chemie. Band II, S. 12. — [3]) A. a. O. S. 13. — [4]) A. a. O. S. 14. — [5]) Annal. der Physik, Bd. XXVII, S. 320 u. ff. — [6]) Verdauungssäfte und Stoffwechsel. Leipzig und Mitau. 1851. S. 14. — [7]) Kastner's Archiv. 1831. — [8]) Compt. rend. 1846. Nr. XII, p. 522. — [9]) Lehmann a. a. O. S. 26.

nische Operation, die sehr vielfach, sowohl in der Technik, wie in den chemischen Laboratorien vorgenommen werden muss. Man bedient sich dazu sehr verschiedener Apparate, je nach der Beschaffenheit der Substanz, die in Pulver verwandelt, und je nach der Menge und Feinheit des Pulvers, welches dargestellt werden soll. Die in der Technik hierzu verwendeten Vorrichtungen, Mühlen, Poch- und Stampfwerke, können hier nicht näher beschrieben werden, da sie speciell der mechanischen Technologie angehören. In den Apotheken bedient man sich für alle Substanzen, welche es zulassen, gusseiserner Mörser von beistehender Form, mit zwei einander gegenüberstehenden Zapfen zum Anfassen versehen. Die äussere Bodenfläche ist eben, ohne vorstehenden Rand, damit sie überall auf dem untergesetzten Holzklotz Unterstützung finde, die innere ist in der Mitte nur wenig concav, geht aber an den Seiten rasch aufwärts, damit die dorthin durch die Keule gedrängte Substanz wieder nach der Mitte zu rutschen strebe. Die Keule hat auf ihrer unteren Fläche eine dem Mörserboden entsprechende convexe Form und in ihrer grössten Breite etwa die Hälfte des Durchmessers, wie die Mörserhöhlung nahe am Boden. Die Keule kann aus Schmiede- oder Gusseisen gefertigt, und 15 bis 30 Pfund schwer gemacht werden. Sie wird mit einem Seile an eine an der Decke des Locals befestigte elastische Holzstange gehängt, welche das Heben erleichtert, weil sie der Arbeiter mit weniger Kraftverbrauch niederstossen, als heben und fallen lassen kann. Bisweilen bedient man sich auch Mörser, die aus Kanonengut gegossen sind, sie sind sehr viel theurer und eben nicht viel brauchbarer als eiserne von platter porenfreier Innenfläche.

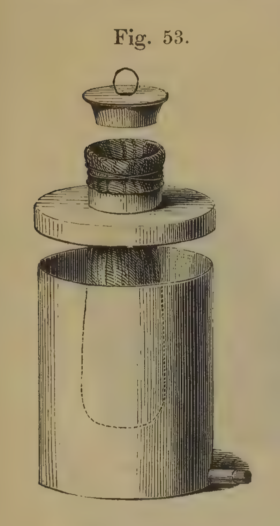
Fig. 52.



Selbst Salmiak, Weinsteinsäure, Citronensäure u. s. w. lassen sich in eisernen Mörsern stossen, ohne dadurch gefärbt zu werden, und überdies gefahrloser als in bronzenen, wenn man die zu pulvernden Substanzen möglichst gut trocknet und in dem nebst der Keule erwärmten Mörser ohne Aufenthalt stösst. Das Anwärmen des Mörsers geschieht leicht durch hineingeworfene glühende Holzkohlen, die man entfernt, sobald der Mörser so warm geworden ist, dass man ihn eben noch gut mit der Hand anfassen kann, worauf man ihn von Kohlen und Asche sorgfältig reinigt.

Substanzen, die nicht stäuben, selbst wenn sie möglichst von allem hygroskopischen Wasser befreit sind, was, soweit es angeht, stets geschehen muss, z. B. die Samen, welche Oele enthalten, wie Fenchel und Anis, können im offenen Mörser gestossen werden, bei allen anderen wendet man einen Deckel mit ledernem Beutel an, der mit seinem spitzen Ende um den oberen Theil der Keule festgebunden wird, mit seinem untern weiten Theile durch einen hölzernen Ring gesteckt ist, der ihn auf den Mörserrand fest aufdrückt, wenn er durch ein Paar Klammern an den Handhaben des Mörsers angezogen wird. Er muss so lang seyn, dass er bei der höchsten Hebung der Keule nicht ganz ausgespannt wird. Da es kaum gelingt, alle Theile der Substanz durch das Stossen in gleich feines Pulver zu verwandeln, so bedient man sich der Siebe, um das feinere von dem gröberen Pulver zu trennen und unterwirft den Rückstand nochmals dem Stossen. Bedarf man ganz feiner Pulver, so beutelt man dieselben in einer blechernen Beutelbüchse (Fig. 53). In neuester Zeit hat man noch feinere Pulver von Substanzen, welche nicht ein gar zu grosses specifisches Gewicht haben, dadurch sehr zweckmässig erhalten, dass man dieselben verstäubt. Auf den Rand des Mörsers wird, wie Fig. 54 (s. S. 690) zeigt, eine Zarge von Blech mit übergreifendem Rande aufgesetzt, in die seitlich zwei Röhren von circa $3^1/_2$ Zoll Durchmesser einmünden. Sie sind beide mit leicht beweglichen Klappen versehen, aber die Klappe des einen Rohrs hängt vor der Oeffnung im Mörser, die des anderen vor der Oeffnung in dem Kasten g, so dass diese nur der Luft, die nach dem Kasten gedrängt wird, einen Ausweg gestattet, wenn die Keule niedergeht und der Ledersack, der an die Zarge und mit seiner Spitze an die Keule gebunden ist, zusammengedrückt wird, während die andere Klappe die Luft aus dem Kasten in den Mörser nur dann eintreten lässt, wenn beim Heben der Keule und Ausspannen des Lederbeutels hier der Raum vergrössert wird. Der Staub, welcher mit der Luft nach dem Kasten gedrängt wurde, setzt sich in diesem ab. Statt des Deckels auf dem Kasten bedient man sich zweckmässig eines dichten leinenen Tuches, welches man mit einem Rahmen fest aufspannt. Das erhaltene Pulver ist möglichst fein, es muss aber noch einmal lose durch ein Sieb geschlagen werden, um kleine Haare und dergleichen, die von der Luft leicht mitgerissen werden, abzusondern.

Fig. 53.

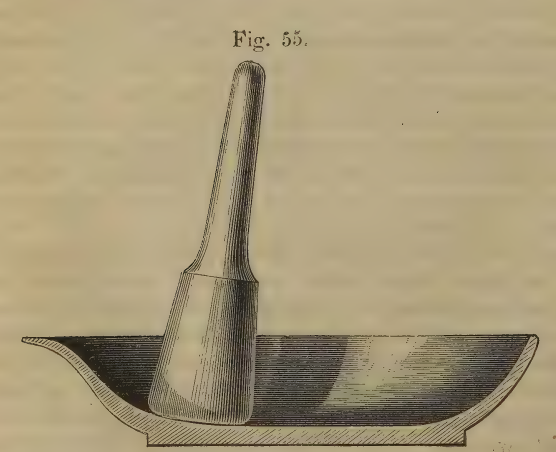


Schwere Körper, wie die Metalle, deren Oxyde und dergleichen, lassen sich auf diese Weise nicht behandeln, man pflegt sie entweder auf einer ebenen Platte von Porphyr oder einem ähnlichen harten Gestein mit einem Läufer aus demselben Materiale unter Wasser zu zerreiben. Sie müssen vorläufig ziemlich fein zerstossen seyn. Marmorplatten sollte man dazu nie anwenden, weil sie sich zu sehr abnutzen, wodurch recht merkliche Quantitäten des Steinpulvers der Substanz beigemengt werden. Die Benutzung von Porphyrplatten hat Veranlassung gegeben, dass man diese Pulverisirmethode das Por-

phyrisiren genannt hat. Das sogenannte Präpariren und Lävigiren ist eigentlich dasselbe.

Fig. 54.

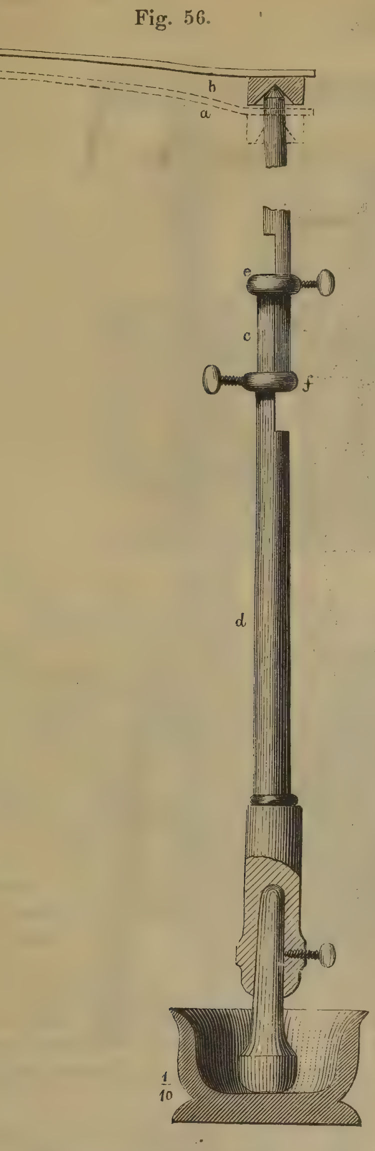
Fig. 55.



In neuerer Zeit fertigt man grosse, starke, flache Reibschalen aus ächtem Porcellan, und schleift sie auf der Innenseite mit feinem scharfen Quarzsande matt. Sie haben am zweckmässigsten beistehende Form (Fig. 55). Da es aber sehr ermüdend ist, einen starken constanten Druck anzuwenden, so klemmt man die flache und breite Keule in einen langen Stiel,

der mit seinem oberen Ende gegen eine an der Decke befestigte elastische Stange von Fichtenholz sich stützt. Der Stiel selbst kann, wie in Fig. 56 dargestellt, beliebig verlängert werden, um je nach der Härte der Substanz grösseren oder geringeren Druck auszuüben. Dieselbe Fichtenstange, die zum Heben der Keule im eisernen Mörser dient, kann hier den Druck ausüben, wenn sie an ihrem vorderen freien Ende eine Pfanne aus hartem Holze trägt, welche dem Stiel als Führung dient. Fig. 57 (siehe S. 692) zeigt eine Lävigirmaschine anderer Construction. Boden und Reiber sind beide auch aus Porcellan, aber fast ganz flach. Sie bietet den Vortheil, dass man mit jeder der beiden Hände gleich leicht arbeitet und daher nicht leicht ermüdet. Um auf die eine oder andere Weise präparirte Pulver von möglichster Gleichheit und Feinheit des Kornes zu erhalten, muss man dieselben schlämmen.

Fig. 56.

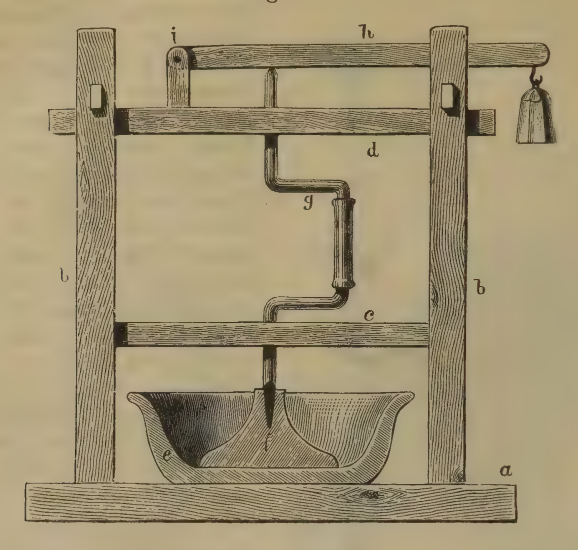


Für den pharmaceutischen Gebrauch hat Mohr[1]) eine Handmühle nach dem Bogardus'schen Principe construirt, die ausserordentliche Bequemlichkeit und Schnelligkeit gewährt, sehr leicht zu reinigen ist, und ganz gleichmässiges Pulver liefert, so dass es eigentlich überflüssig ist, dasselbe zu sieben. Die Mühle ist ganz aus Eisen construirt und in Fig. 58 (siehe S. 693) dargestellt; sie kostet unter seiner Aufsicht hergestellt nur 35 Thlr. preuss. Crt. Statt der Mahlsteine sind gusseiserne abgedrehte Platten angewandt, auf denen feine vom Mittelpunkt nach der äusseren Peripherie laufende spiralförmige Rinnen eingeschnitten sind; die obere kleinere Scheibe ist in der Weise excentrisch über der unteren angebracht, wie Fig. 59 (siehe S. 694) zeigt. Sie ist an ein Kreuz *m* befestigt, welches sie mit

[1]) Dessen pharm. Technik S. 307 u. ff.

der Treibaxe verbindet. Gleichzeitig steht auf diesem Kreuze der Cylinder *h*, der die Substanz zuführt, welche bereits so weit verkleinert seyn muss, dass sie leicht nachläuft.

Fig. 57.



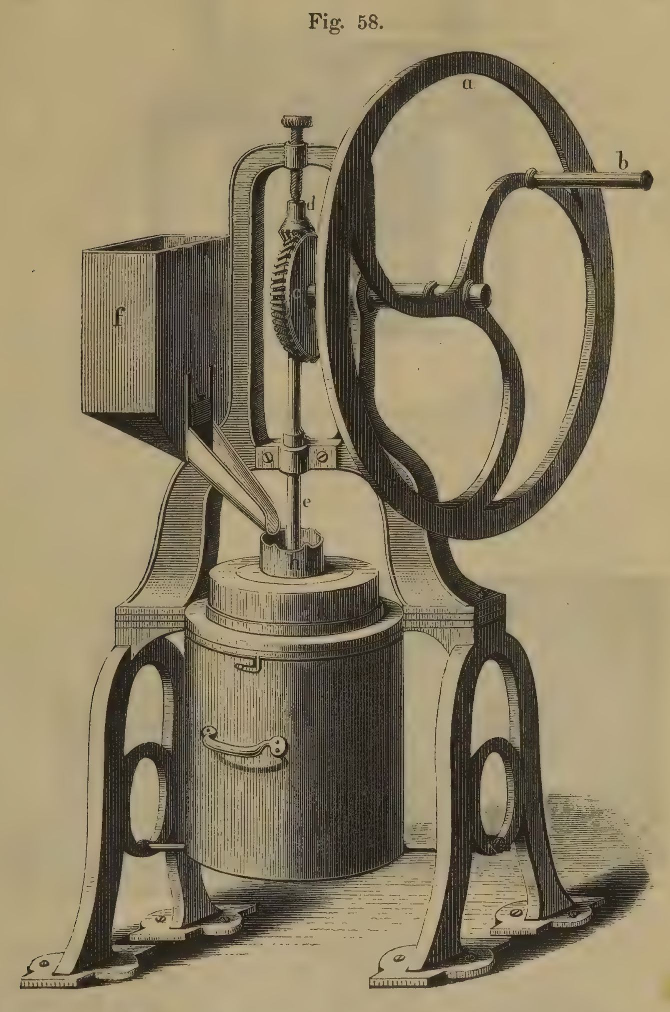
Die untere Scheibe *d*, Fig. 59 (siehe S. 694), ruht nur auf der harten Stahlschraube, welche von der diametral in dem Kasten aus Eisenblech *A* befestigten starken Stange *C* getragen wird. Durch eine aufgeschrobene Mutter wird die Schraube, welche das dichtere oder weitere Stellen der Mahlscheiben behufs der Erzielung von feinstem Pulver oder von Schrot gestattet, in der gewünschten Stellung erhalten. Man mahlt eine kleine Menge durch und sieht nach, ob das Pulver die richtige Feinheit besitzt. Ist dies nicht der Fall, so ist es leicht, die Scheiben dichter oder entfernter zu stellen. Alle Wurzeln, Rinden u. s. w. lassen sich, wenn sie vorher passend zerkleinert wurden, leicht durch einmaliges Mahlen als feinstes Pulver erhalten. Bei Salzen dagegen haben sich Schwierigkeiten gezeigt. Ein Stäuben findet durchaus nicht statt, so dass man ohne alle Unbequemlichkeit und Vorsicht die sonst lästigsten Substanzen mahlen kann. Der Apparat lässt sich leicht reinigen, da man sehr bequem überall zukommen kann, überhaupt nur wenige Theile mit dem Pulver in Berührung kommen und keine tiefen Winkel vorhanden sind. Ebenso ist das Wechseln der Scheiben, wenn man gröbere zum Schroten, oder feinere für das feinste Pulver einlegen will, sehr rasch zu bewerkstelligen.

In den chemischen Laboratorien bedient man sich innen mattgeschliffener Porcellanreibschalen, für härtere Substanzen solcher aus Achat. Die untere Fläche des Reibers soll ein Kugelabschnitt einer nur um weniges kleineren Kugel seyn als die Höhlung der Schale; oft ist die Convexität des Reibers viel zu stark im Verhältniss zu der Concavität der Schale.

Für Substanzen, welche so hart sind, dass sie den Achat an-

greifen würden, bedient man sich des Stahlmörsers, Fig. 61 (siehe S. 694), welcher noch den Vortheil bietet, dass nicht kleine Theile der Substanz wegspringen können. Alle Theile sind aus Gussstahl gedreht, gehärtet und geschliffen. *A* ist die Bodenplatte, in deren Mitte eine

Fig. 58.



flachconcave Höhlung angebracht ist, in welche der cylindrische Stempel *C* genau passt. *B B* ist ein Cylinder, durch den der Stempel *C* leicht, aber schliessend geht, an seinem unteren Rande ist der Cylinder abgesetzt und passt mit diesem Theil genau und eng in die Bodenplatte. Man darf nur wenig Substanz zwischen den Stempel und die Bodenplatte legen. Den Stempel treibt man durch einige feste Hammerschläge, nachdem man die Bodenplatte auf eine feste ebene Unterlage gelegt, den Cylinder aufgesetzt, etwas Substanz eingeworfen hat, stark nieder. Verlangt man feines Pulver zu erhalten, so darf nur ganz

wenig Substanz genommen, der Stempel muss mehrmals herausgezogen, das Pulver aufgerührt und der Stempel niedergeschlagen werden. *V.*

Fig. 59.

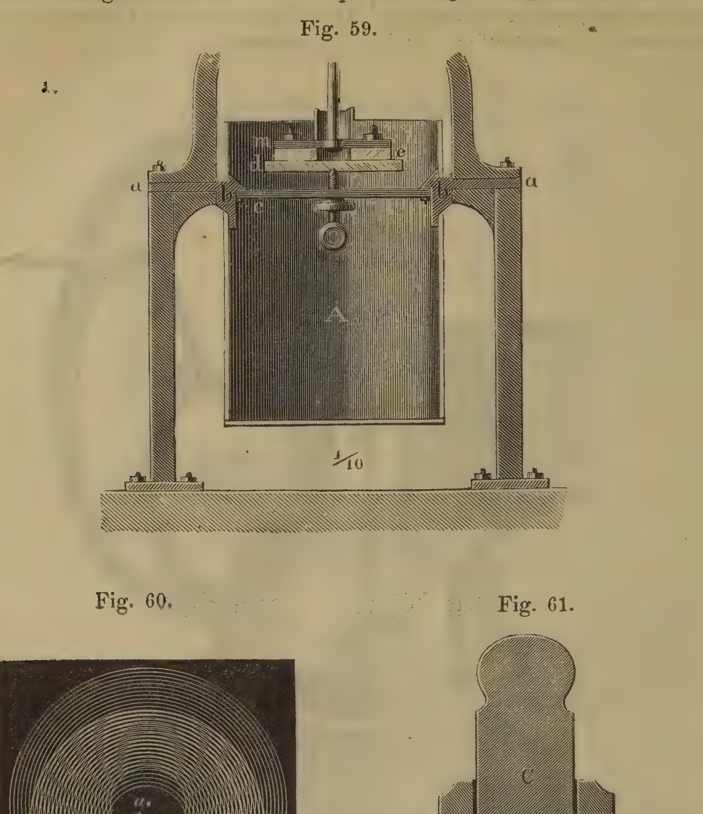


Fig. 60. Fig. 61.

Punicin nennt Righini [1]) einen Stoff, den er auf folgende Art aus der Granatwurzelrinde darstellte: Ein mit schwachem Weingeist bereitetes Extract wurde mit Kalilauge digerirt und dann das Kali durch allmäligen Zusatz von Schwefelsäure neutralisirt. Dabei schied sich eine ölig-harzige Substanz ab, welche, abfiltrirt und gewaschen, bei einer Kälte von — 6° völlig fest wurde. Diese Substanz ist das Punicin genannt. Es stellt ein gelblichweisses, scharf schmeckendes Pulver dar, welches sich unter Aufblähen mit Entwickelung reizender Dämpfe und Hinterlassung einer gelblichen Asche verbrennen lässt. Von Säuren wird es aufgelöst, durch Ammoniak wieder gefällt. *Wp.*

---

[1]) Journ. de chim. med. 1844, p. 132.

Purpur, Cassius', s. Goldpurpur.

Purpuramid. Kodweiss fand bei seinen Untersuchungen der Prout'schen Purpursäure und des sogenannten purpursauren Ammoniaks keinen bestimmten Zusammenhang zwischen der Elementarzusammensetzung beider; am wahrscheinlichsten schien es ihm, dass das sogenannte Ammoniaksalz die Elemente von Purpursäure + Ammoniak — 2 Aeq. Wasser enthalte [1]), also ein Amid sey; Poggendorff nannte daher die Verbindung Purpuramid, Fritzsche stimmte der Ansicht über die entsprechende Zusammensetzung der Verbindung bei, und hielt den von Poggendorff gewählten Namen für passend [2]). Seine späteren Untersuchungen [3]) veranlassten Fritsche jedoch, die Prout'sche Bezeichnung als die richtigere wieder anzunehmen, und die Verbindung als ein Ammoniaksalz zu betrachten (s. Purpursäure).

Fe.

Purpurin s. Krapp, Bd. IV, S. 598.

Purpurindig, syn. mit Phönicinschwefelsäure, s. Indig-Schwefelsäuren, Bd. IV, S. 45.

Purpurinschwefelsäure s. Indigo-Schwefelsäuren, Bd. IV, S. 52.

Purpursäure (zum Theil syn. mit Murexan. Bd. V, S. 407), ein im isolirten Zustande noch nicht bekanntes Oxydationsproduct der Harnsäure. Scheele hatte 1776 zuerst bemerkt, dass eine Lösung von Harnsäure in Salpetersäure die Eigenschaft habe, die Haut roth zu färben; Prout stellte später aus der salpetersauren Lösung durch Einwirkung von Ammoniak ein Product dar, welches er nach der Farbe der Lösung purpursaures Ammoniak nannte; den durch stärkere Säuren aus diesen Verbindungen abgeschiedenen krystallinischen Körper hielt er für die Purpursäure. Liebig und Wöhler zeigten bei ihrer berühmten Untersuchung über die Zersetzungsproducte der Harnsäure, dass Prout's purpursaures Ammoniak kein eigentliches Ammoniaksalz, sondern wahrscheinlich eine amidartige Verbindung sey, von ihnen Murexid (von murex, die Purpurschnecke) genannt; dass ferner der aus dem Murexid durch Zusatz von Säuren dargestellte krystallinische Körper, die Purpursäure von Prout, ein Zersetzungsproduct desselben sey, welches sie Murexan (Bd. V, S. 407) nennen. Durch Umsetzung mittelst doppelter Wahlverwandtschaft lassen sich aus dem sogenannten purpursaurem Ammoniak andere purpursaure Salze darstellen, welche früher von Kodweis theilweise, zuletzt namentlich von Fritzsche untersucht sind, nachdem Liebig und Wöhler zuerst genauere Vorschriften zur Darstellung des purpursauren Ammoniaks gegeben hatten.

So wenig die Constitution wie die empirische Zusammensetzung der sogenannten purpursauren Salze sind genau bekannt. Hinsichtlich der Constitution ist die ältere Annahme von Prout, dass diese Verbindungen wirkliche Salze der für sich im isolirten Zustande freilich noch unbekannten Purpursäure seyen, zuletzt von Fritzsche verthei-

---

[1]) Annal. d. Phys. u. Chem. Bd. XIX, S. 19. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XIV, S. 238. — [3]) Journ. für prakt. Chem. Bd. XVII, S. 42.

digt. Liebig und Wöhler, welche nur das Murexid untersuchten, halten die Verbindung für ein Amid. Die Zusammensetzung der Purpursäure, welche für sich nicht bekannt ist, da sie, aus ihren Verbindungen abgeschieden, sogleich weiter zerfällt (s. bei purpursaurem Ammoniak), müsste nach der Analyse des Murexids von Liebig und Wöhler, wenn man dieses als ein Ammoniaksalz ansehen will, im wasserfreien Zustande = $C_{12}H_2N_4O_7$ seyn; nach Fritzsche's Analyse der purpursauren Salze dagegen wäre die Formel der wasserfreien Säure $C_{16}H_4N_5O_{10}$. L. Gmelin, hält nach Fritzsche's Analysen, die Formel $C_{16}H_4N_5O_{11}$ für richtiger.

Lässt man Ammoniak auf die Zersetzungsproducte der Harnsäure durch Salpetersäure einwirken, so bildet sich häufig unter nicht vollkommen genau ermittelten Umständen purpursaures Ammoniak oder Murexid, aus welchem sich dann die übrigen Verbindungen darstellen lassen. Das purpursaure Kali soll sich auch direct bei Einwirkung von Kali und Luft auf in Kali gelöstes Uramil bilden.

Die purpursauren Salze sind grösstentheils schwer löslich in Wasser, ihre Lösungen haben häufig eine schöne Purpurfarbe. Die meisten der Verbindungen sind neutral und dann ist das Verhältniss des Sauerstoffs der Säure das 10- bis 11-fache vom Sauerstoff der Base; einige Salze sind basisch; saure Verbindungen sind bis jetzt nicht dargestellt.

Purpursaures Ammoniak, nach Prout und Fritzsche; Murexid, nach Liebig und Wöhler; Purpuramid, nach Poggendorff. Dieser von Prout entdeckte Körper, welchen er durch Einwirkung von Ammoniak auf die Lösung von Harnsäure in Salpetersäure darstellte, wurde zuerst von Liebig und Wöhler genauer untersucht, und von ihnen wurden zuerst die Mittel gezeigt, diesen Körper rein darzustellen. Kodweis hatte früher schon nach seiner Analyse die Zusammensetzung zu $C_{10}H_4N_4O_8$ angegeben; Liebig und Wöhler gaben die Formel $C_{12}H_6N_5O_8$; nach Fritzsche ist das trockene purpursaure Ammoniak $C_{16}H_8N_6O_{11} = NH_4O . C_{16}H_4N_5O_{10}$; im krystallisirten Zustande ist es nach ihm $NH_4O . C_{16}H_4N_5O_{10} + 2HO$; L. Gmelin nimmt die Formel zu $NH_4O . C_{16}H_4N_5O_{11}$. Liebig und Wöhler nehmen, um die Bildung von Murexid anschaulich zu machen, folgendes Schema an:

$$\underbrace{C_8H_4N_2O_{10}}_{\text{Alloxan}} + \underbrace{C_8H_5N_2O_{10}}_{\text{Alloxantin}} + 3NH_3 = \underbrace{C_{12}H_6N_5O_8}_{\text{Murexid}} + \underbrace{C_4HNO_4}_{\text{Alloxansäure.}}$$
$$+ NN_3 + 8HO$$

oder:

$$\underbrace{C_{16}H_{10}N_6O_{12}}_{\text{Uramil}} + 3O = \underbrace{C_{12}H_6N_5O_8}_{\text{Murexid}} + \underbrace{C_4HNO_4}_{\text{Alloxansäure.}} + 3HO.$$

Bei der Bildung von Murexid scheint sich Alloxan oder Alloxansäure zu bilden; ob beide Körper zugleich entstehen, liess sich wegen der tief rothen Farbe der Flüssigkeit nicht entscheiden.

Wenn man für das purpursaure Ammoniak die Zusammensetzung von Fritzsche annimmt, so erklärt sich seine Bildung aus Uramil einfacher:

$$\underbrace{C_{16}H_{10}N_6O_{12}}_{\text{Uramil}} + O = \underbrace{C_{16}H_8N_6O_{11}}_{\text{purpursaures Ammoniak.}} + 2HO.$$

Nach Gmelin's Formel müsste das Uramil ($C_{16}H_{10}N_6O_{12}$) 2 Aeq. Sauerstoff aufnehmen, um Murexid ($C_{16}H_8N_6O_{12}$) und 2 Aeq. Wasser (2 HO) zu bilden.

Welche der angegebenen Formeln die richtige sey, muss durch spätere Untersuchungen entschieden werden; jedenfalls liegt hier die Schwierigkeit in der Darstellung eines reinen unzersetzten Präparats, denn anders ist eine so bedeutende Differenz in der procentischen Zusammensetzung nicht zu erklären; die Formel von Liebig und Wöhler erfordert 3 Proc. Stickstoff mehr als die Formeln von Fritzsche und Gmelin. Die von Fritzsche gegebene Formel scheint nach seinen Analysen selbst nicht ganz zulässig, da der gefundene Wasserstoff mit den berechneten allzugenau übereinstimmt; man kann deshalb, statt wie Fritzsche die Zusammensetzung der sogenannten freien Purpursäure zu $C_{16}H_4N_5O_{10}$ zu nehmen, dafür die Formel $C_{16}H_3N_5O_{10}$ setzen, oder mit Gmelin 1 Aeq. Wasser hinzufügend, $C_{16}H_4N_5O_{11}$. Diese Annahme ist deshalb zu rechtfertigen, weil Fritzsche in den meisten Salzen und namentlich auch im Silbersalze noch 1 Aeq. Wasser annehmen muss, welches sich bei höherer Temperatur, oft selbst bei 300°C., noch nicht abscheiden lässt, eine Annahme, die durch keine bestimmten Gründe unterstützt wird.

Das Murexid bildet sich, wenn eine Lösung von Harnsäure in Salpetersäure, welche Lösung Alloxan und Alloxantin enthält, mit Ammoniak behandelt wird, oder wenn die Oxydationsproducte der Harnsäure durch wässeriges Chlor oder Jod der Einwirkung von Ammoniak ausgesetzt werden. Auch mannigfaltige Zersetzungsproducte der Harnsäure liefern unter gewissen Umständen Murexid, so das dialursaure Ammoniak beim Erhitzen, das Uramil bei der Oxydation mittelst Quecksilberoxyd oder Silberoxyd; es bildet sich auch purpursaures Ammoniak, wenn die Lösung von Uramil in Ammoniak der Einwirkung der Luft ausgesetzt, oder wenn sie mit Alloxan versetzt wird; ferner bei der Zersetzung von Alloxan mittelst des galvanischen Stromes; bei der Behandlung von Alloxan und Alloxantin mit Ammoniak, und wenn eine ammoniakalische Lösung von Murexan der Luft ausgesetzt wird.

Die Darstellung des purpursauren Ammoniaks ist immer eine ziemlich schwierige Operation, welche nicht selten misslingt; namentlich nach der allgemein gehaltenen Vorschrift von Prout, Harnsäure in verdünnter Salpetersäure zu lösen, mit Ammoniak zu neutralisiren und abzudampfen, misslingt der Process sehr oft, da Concentration und Temperatur der Flüssigkeit von dem allergrössten Einfluss sind, so dass selbst nach den genauen Vorschriften von Liebig und Wöhler die Ausbeute oft sehr ungleich ausfällt.

Zur Darstellung des Murexids aus Harnsäure wird 1 Theil derselben in einer grossen Schale mit 32 Thln. Wasser übergossen, zum Sieden erhitzt und sehr allmälig und in kleinen Quantitäten Salpetersäure von 1,425 specif. Gewicht zugesetzt, welche vorher mit dem doppelten Gewicht Wasser verdünnt ist; hierbei darf keine neue Menge Säure zugesetzt werden, ehe das jedes Mal sich zeigende Aufbrausen der Flüssigkeit nachgelassen hat. Wenn nur noch eine kleine Menge Harnsäure ungelöst ist, so wird ohne weiteren Zusatz von Säure zum Sieden erhitzt, filtrirt und das Filtrat abgedampft. Hat die Flüssigkeit beim Erhitzen eine Zwiebelfarbe angenommen, giebt eine Probe

auf Zusatz von Ammoniak keine Trübung, und scheidet sich hierbei kein rothes Pulver ab (entsteht hierbei ein gelber, schleimiger Niederschlag, so muss die Flüssigkeit vor dem Zusatz von Ammoniak mit Schwefelwasserstoff behandelt werden), so lässt man sie auf 70°C. abkühlen und setzt dann verdünntes Ammoniak in geringem Ueberschuss hinzu, was sich wegen der dunkeln Farbe der Flüssigkeit nur durch den Geruch erkennen lässt. Es ist wesentlich, keinen grossen Ueberschuss von Ammoniak zu nehmen und die angegebene Temperatur einzuhalten. Beim Erkalten der Lösung krystallisirt dann Murexid, oft mit rothen Flocken von Uramil gemengt, welche letztere durch Waschen mit kaltem Ammoniak leicht fortgenommen werden. Ist die Flüssigkeit bei dem Zusatze von Ammoniak ziemlich kalt geworden, so kann man sie mit dem gleichen Volum von kochendem Wasser verdünnen, beim Erkalten wird dann das Murexid langsam, aber in schöneren Krystallen sich abscheiden (Liebig und Wöhler).

Aus Alloxan erhält man das purpursaure Ammoniak, wenn man zu einer concentrirten, bis nahe zum Sieden erhitzten Lösung desselben tropfenweise eine Lösung von kohlensaurem Ammoniak hinzufügt; es entweicht hierbei Kohlensäure, indem bei jedem Zusatze die Flüssigkeit sich dunkler färbt, und endlich trübt sie sich durch Abscheidung des purpursauren Ammoniaks. Sobald die Flüssigkeit schwach nach Ammoniak riecht, wird sie vom Feuer genommen; man lässt sie erkalten und entfernt sodann die Mutterlauge von dem braunrothen Niederschlage, welcher auf einem Filter mit kaltem Wasser ausgewaschen wird, bis die Flüssigkeit anfängt, rein purpurn gefärbt durchzufliessen, was ein Zeichen der Reinheit ist, da das Salz in der Mutterlauge sich kaum löst. Statt des reinen Alloxans kann man eine Lösung von unreinem Alloxan darstellen, indem man Harnsäure in erhitzte starke, aber nicht rauchende, Salpetersäure einträgt und mit der nöthigen Vorsicht verfährt, wie bei Darstellung von Alloxan (siehe Supplement S. 113) angegeben ist. Während des Erhitzens setzt man Ammoniak hinzu, um den grössten Theil der Säure zu sättigen; sobald die Flüssigkeit Purpurfarbe annimmt, sättigt man vollends mit kohlensaurem Ammoniak, wie bei der Lösung von reinem Alloxan (Fritzsche).

Werden 10 Thle. Alloxantin mit 27 Thln. krystallisirtem (8 Aeq. Wasser enthaltendem) Alloxan in kochendem Wasser gelöst und wird dann zu der auf 70°C. abgekühlten Flüssigkeit rasch eine Lösung von kohlensaurem Ammoniak bis zur Sättigung gesetzt, wobei ein grosser Ueberschuss jedenfalls zu vermeiden ist, so scheidet sich beim Erkalten der tiefrothen Flüssigkeit das Murexid krystallinisch ab, zuweilen gemengt mit etwas Uramil, was durch kaltes Ammoniak leicht fortgenommen wird (Liebig).

Oder man löst 4 Thle. Alloxantin und 7 Thle. krystallisirtes Alloxan in 240 Thln. heissem Wasser, setzt 80 Thle. einer kalt gesättigten Lösung von kohlensaurem Ammoniak hinzu und lässt die Flüssigkeit erkalten (Gregory).

Wenn trockenes Alloxantin fein gepulvert in einem Strom von trockenem Ammoniakgas erhitzt wird, so lange es davon aufnimmt, zuletzt aber der Ueberschuss von Ammoniak durch einen trockenen Luftstrom ausgetrieben wird, so erhält man durch Auflösen der braunrothen Masse in heissem Wasser und Krystallisiren das Murexid (L. Gmelin).

Bei der Behandlung von Alloxantin mit Ammoniak oder Ammoniaksalzen entsteht Uramil, dessen farblose Lösung in Ammoniak bei 70°C. mit Alloxan versetzt, bis sie kaum noch alkalisch reagirt, tiefroth wird; beim Erkalten krystallisirt das Murexid (Liebig).

Wird 1 Thl. Uramil mit 1 Thl. Quecksilberoxyd und 30 bis 40 Thln. Wasser nach Zusatz von sehr wenig Ammoniak langsam zum Sieden erhitzt und filtrirt man, nachdem die Flüssigkeit einige Minuten gekocht hat, die kochende, dunkel gefärbte, dickliche Masse, so scheidet sich aus dem Filtrat beim Erkalten, in reichlicherer Menge noch nach Zusatz von etwas kohlensaurem Ammoniak, das Murexid krystallisirt aus. Der auf dem Filter bleibende Rückstand kann durch wiederholtes Kochen mit Quecksilberoxyd und Ammoniak noch mehr Murexid liefern (Liebig und Wöhler).

Das Murexid krystallisirt in feinen Nadeln oder in platten, vierseitigen Tafeln oder in kurzen Prismen; unter dem Mikroskop oder gegen das Sonnenlicht gehalten, erscheinen sie durchsichtig, bei durchfallendem Lichte sind sie granatroth, im reflectirten Lichte zeigen sich die beiden Seitenflächen prächtig grünlich metallisch glänzend, ähnlich den Flügeldecken der Goldkäfer; in grosser Masse zeigt sich zugleich eine braunrothe Farbe. Zerrieben giebt das Murexid ein rothbraunes Pulver, welches unter dem Polirstahl den grünlichen Metallglanz wieder annimmt. Es ist geruchlos und zeigt einen süsslichen Geschmack; es röthet schwach Curcuma. Bei 40°C. verliert es an der Luft schon etwas Wasser; im Vacuum über Schwefelsäure oder bei 100°C. getrocknet gehen 2 Aeq. Krystallwasser fort und das getrocknete Pulver erscheint dann sattbraunroth (Fritzsche). Es löst sich nur in 1500 Thln. Wasser von 15°C., viel leichter in heissem Wasser; die Lösung ist sehr dunkel gefärbt und erscheint selbst noch tief purpurn, wenn 1 Thl. Salz in 30000 Thln. Wasser gelöst ist. In Weingeist oder Aether ist das purpursaure Ammoniak unlöslich; in wässerigem kohlensauren Ammoniak ist es weniger löslich als in reinem Wasser; es wird daher aus wässerigen Lösungen bei Zusatz von kohlensaurem Ammoniak vollständiger ausgeschieden. Bleibt eine Lösung von purpursaurem Ammoniak längere Zeit an der Luft stehen, so entfärbt sie sich in der Kälte erst nach längerer Zeit, beim Erhitzen etwas schneller, aber ohne Sauerstoff zu absorbiren (Gmelin). Wird die frisch bereitete, wässerige Lösung von Murexid rasch eingedampft, so scheidet sich der grösste Theil der Substanz unverändert ab, gemengt mit wenig einer rothgelben in Wasser unlöslichen Substanz.

Wird das Murexid mit weniger Wasser als zu seiner Lösung nöthig ist, längere Zeit gekocht, so wird die Masse farblos und beim Erkalten scheidet sich eine gelbe gallertartige Masse ab.

Chlor zerstört das Murexid augenblicklich. In gelinder Wärme löst es sich in concentrirter Schwefelsäure zu einer safrangelben Flüssigkeit, aus welcher durch Wasserzusatz eine gallertartige Masse gefällt wird; wird die concentrirte gelbe Lösung erhitzt, so entwickelt sich Kohlensäure und schweflige Säure und die Lösung wird dann durch Verdünnen mit Wasser nicht mehr getrübt.

Wird purpursaures Ammoniak mit wenig Wasser zusammen gerieben und dann mit überschüssiger Salpetersäure versetzt, so bildet sich eine gelbe Lösung, aus welcher sich beim freiwilligen Verdampfen gelbliche Krystalle abscheiden, der Form und dem Verhalten beim Er-

hitzen nach wahrscheinlich wasserfreies Alloxan. Auch concentrirte Salzsäure löst das Murexid zu einer gelblichen Flüssigkeit, bei deren Verdampfen sich kleine wasserhelle Krystalle bilden, die von den aus Salpetersäure erhaltenen verschieden zu seyn scheinen; diese Krystalle müssen mit Alkohol abgewaschen werden, da sie bei Zusatz von Wasser milchweiss werden.

Die Lösung von purpursaurem Ammoniak in concentrirter Salzsäure wird durch Alkohol gefällt, es scheint sich Murexan abzuscheiden; war die Lösung zuerst abgedampft, so bringt Alkohol keinen Niederschlag mehr hervor. Die verschiedenen hier entstehenden Producte sind nicht näher untersucht.

Wird eine heisse wässerige Lösung von Murexid mit etwas Schwefelsäure, Salzsäure oder Salpetersäure vermischt, so scheiden sich gelblichweisse oder röthliche, perlmutterglänzende Blättchen ab, die Purpursäure von Prout, das Murexan von Liebig und Wöhler. Die Lösung, aus welcher sich dieser Körper abgeschieden hat, enthält Alloxan, Alloxantin, Harnstoff und Ammoniak. Die Menge der Ausbeute von Murexan wechselt hierbei sehr, ein Mal wurden 46 Proc., ein ander Mal 30 Proc. erhalten (Liebig und Wöhler).

Die wässerige Lösung von Murexid wird durch Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas entfärbt, aus der farblosen Lösung scheidet sich Murexan ab und die Flüssigkeit enthält dann Alloxantin und Dialursäure; Schwefelammonium ist dabei nicht gebildet.

Das purpursaure Ammoniak löst sich schon in kalter Kalilauge, und bildet unter Entwickelung von Ammoniak eine prächtig indigblaue oder violette Lösung; beim längeren Stehen scheiden sich dunkelrothe Krystalle ab, welche Kali und zugleich Ammoniak enthalten, vielleicht nur ein Gemenge von Kalisalz mit Ammoniaksalz. Beim Erhitzen des purpursauren Ammoniaks mit überschüssiger Kalilauge wird unter Entwickelung von viel Ammoniak eine farblose Flüssigkeit erhalten, welche Alloxansäure und Murexan enthält; das letztere wird auf Zusatz von Schwefelsäure ausgeschieden.

Eine Auflösung von purpursaurem Ammoniak in Ammoniak haltendem Wasser zersetzt sich bei gewöhnlicher Temperatur langsam; rasch, wenn sie auf 80°C. erhitzt wird; es entsteht eine farblose Flüssigkeit, welche durch Chlorcalcium gefällt wird, was vorher nicht der Fall war.

Purpursaurer Baryt: $BaO . C_{16}H_4N_5O_{10} + 2HO + 4HO$ (Fritzsche); $C_{16}H_4N_5O_{11} + HO + 4HO$ (L. Gmelin). Wird eine ziemlich concentrirte Lösung von purpursaurem Ammoniak mit einem gelöstem Barytsalze vermengt, so entsteht bald ein pulvriger, aus mikroskopischen schwarzgrünen Krystallen bestehender Niederschlag, welcher beim Zerreiben ein dunkelrothes Pulver giebt. Das Salz ist sehr wenig in Wasser löslich, doch ist die Lösung dunkelroth; bei 100°C. verliert es 4 Aeq. Wasser und dann nimmt es selbst beim Erhitzen bis 250°C. nicht mehr an Gewicht ab. Wird das Barytsalz mit Barytwasser zusammengerieben, so bilden sich violette Flocken; ob diese ein basisches Salz sind, ist nicht weiter untersucht (Fritzsche).

Purpursaures Bleioxyd. Das neutrale Salz ist noch nicht im reinen Zustande dargestellt. Reines purpursaures Ammoniak in Wasser gelöst, giebt, mit einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd versetzt, eine gelbrothe Flüssigkeit, aus welcher sich sogleich einige

Flocken abscheiden; erst bei längerem Stehen bildet sich dann ein voluminöser, hell purpurfarbner Niederschlag, der 48 Proc. Bleioxyd und neben Purpursäure, auch Essigsäure enthält; es ist ein basisches Salz, welches sich in Wasser nicht merkbar löst; an der Luft zieht es Kohlensäure an; mit wenigen Tropfen Salpetersäure zerrieben, wird dem Niederschlage Bleioxyd entzogen und es bleibt ein körnig krystallinisches purpurfarbenes Pulver zurück, vielleicht neutrales Bleisalz.

Aus der noch tief gefärbten Mutterlauge, aus welcher sich bei dem Stehen der purpurfarbene Niederschlag abgeschieden hat, wird durch Ammoniak ein voluminöser, flockiger Niederschlag von violetter Farbe gefällt; dieser enthält ein basisches Bleisalz (75 Proc. Bleioxyd) und auch essigsaures Salz.

Purpursaures Kali: $KO.C_{16}H_4N_5O_{10} + HO$ oder $KO.C_{16}H_4N_5O_{11} + HO$ (?). Nach Prout soll man zur Darstellung dieses Salzes eine heiss gesättigte Lösung von purpursaurem Ammoniak mit einer gesättigten Lösung von doppelt-kohlensaurem Kali mischen; beim raschen Abkühlen scheidet sich das Salz als ein braunrothes Pulver ab, beim langsamen Erkalten bilden sich Krystalle vom Ansehen des Ammoniaksalzes (Prout). Da hierbei etwas Ammoniak frei wird und dieses in der Hitze leicht zersetzend auf die purpursauren Salze wirkt, so stellt Fritzsche das purpursaure Kali so dar, dass er concentrirte Lösungen von purpursaurem Ammoniak und salpetersaurem Kali mischt; das sich abscheidende braunrothe Krystallpulver wird mit einer frischen Salpeterlösung gekocht, um alles Ammoniaksalz zu zersetzen, und dann durch Umkrystallisiren gereinigt.

Wird eine gesättigte Lösung von Uramil in Kalilauge der Luft ausgesetzt, so färbt sich dieselbe tief purpurn und es scheiden sich nach einiger Zeit die goldglänzenden Krystalle des Kalisalzes ab.

Das purpursaure Kali wird als ein braunrothes Pulver erhalten, welches aus mikroskopischen Krystallen besteht; aus der wässerigen Lösung scheidet es sich in grösseren Krystallen ab, welche wie das Ammoniaksalz neben der rothen Farbe den grünlichen Metallschimmer zeigen.

Das Salz löst sich wenig in Wasser, doch wird es aus der wässerigen Lösung durch Zusatz von gelöstem salpetersauren Kali oder von einem anderen Kalisalz gefällt. Bei 300° C. verliert es 1 Aeq. Wasser. Ueber 300° C. erhitzt, bildet sich ein weisses, in Wasser schwerlösliches Sublimat. Wenn purpursaures Ammoniak in kalter Kalilauge gelöst wird, so bildet sich eine indigblaue Lösung (Liebig und Wöhler); auf Zusatz von Alkohol scheidet sich eine blaue dickflüssige Masse aus, vielleicht basisches Kalisalz enthaltend (Fritzsche).

Purpursaurer Kalk. Dieses Salz scheint noch nicht im reinen Zustande dargestellt zu seyn. Nach Prout wird es durch Fällen von purpursaurem Ammoniak mit Chlorcalcium als ein grünbraunes Pulver erhalten. Berzelius hat solches Kalksalz dargestellt, indem er Harnsäure bei höchstens 60° C. in Salpetersäure löste und dann mit kohlensaurem Kalk vermischte; die zur Syrupsdicke eingedampfte Flüssigkeit, in Alkohol gelöst, gab auf Zusatz von wenig verdünntem Ammoniak einen voluminösen rothen krystallinischen Niederschlag.

Ward die syrupsdicke Masse, statt in Alkohol, in Aether gelöst, so fällte überschüssiges Ammoniak ein schwarzgrünes, vielleicht basisches

Salz, aus dessen Lösung in Essigsäure wieder ein rothes Salz krystallisirte. Genauer sind diese Salze nicht untersucht.

Purpursaure Magnesia, ist leicht in Wasser löslich, die Lösung ist tief purpurroth.

Purpursaures Natron, ist von Prout wie das Kalisalz aus purpursaurem Ammoniak und doppeltkohlensaurem Natron dargestellt. Es ist ein dunkelziegelrothes Krystallpulver, welches sich in 3000 Thln. kalten Wassers löst.

Purpursaures Silberoxyd: $AgO \,.\, C_{16} H_4 N_5 O_{10} + HO$ oder $AgO \,.\, C_{16} H_4 N_5 O_{11}$. Zur Darstellung des neutralen Salzes wird eine nicht zu concentrirte Lösung von purpursaurem Ammoniak mit einer schwach sauren Lösung von salpetersaurem Silberoxyd versetzt; hiebei scheidet sich das Salz erst nach einigen Minuten, aber krystallinisch ab. Es ist dunkelpurpurroth mit grünlichem Metallglanz, der aber nicht so lebhaft ist wie bei dem Ammoniaksalz; es verliert selbst bei 250°C. kein Wasser; bei höherer Temperatur verpufft es.

Wird die Lösung von purpursaurem Ammoniak mit einer ammoniakalischen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd gefällt, so bildet sich ein sehr voluminöser, flockiger veilchenblauer Niederschlag von einem basischen Salz, welches nach dem Trocknen eine gummiartige lösliche Masse von glänzendem Bruch giebt. Bei 200°C. zersetzt sich dieses Salz plötzlich und durch seine ganze Masse, hiebei bildet sich ein weisses, in Wasser schwerlösliches Sublimat, ähnlich wie beim Erhitzen des Kalisalzes.

Purpursaurer Strontian. Das Strontiansalz, in gleicher Weise wie das Barytsalz dargestellt, bildet ein dunkelrothbraunes Pulver, welches einen schwachen Stich ins Grünliche zeigt, und in Wasser sich wenig, aber mit Purpurfarbe löst.

Die Lösung von purpursaurem Ammoniak wird nicht gefällt durch schwefelsaures Eisenoxydul, essigsaures Nickeloxydul oder essigsaures Kupferoxyd; durch Zusatz von Alaunlösung wird sie allmälig entfärbt unter Abscheidung einer geringen Menge einer weissen Substanz; mit Zinnchlorür bildet das gelöste Ammoniaksalz eine scharlachrothe Lösung, welche sich bald entfärbt unter Abscheidung eines weissen Zinnsalzes.

Gelöstes Murexid, mit essigsaurem Kobaltoxydul versetzt, scheidet in einiger Zeit röthliche Krystallkörner ab; Goldchlorid und Platinchlorid geben scharlachrothe Niederschläge; salpetersaures Quecksilberoxydul giebt einen purpurfarbigen, Quecksilberchlorid einen sich erst allmälig bildenden blassrosenrothen Niederschlag; essigsaures Zinkoxyd giebt eine gelbe Fällung. *Fe.*

Purpurschwefelsäure s. Phönicinschwefelsäure, Bd. IV, S. 45.

Purree
Purreenon
Purreesäure } s. Euxanthin.

Puzzuolanerde, Puzzuolane s. Cäment (Bd. II, S. 10).

Pyin, Eiterstoff, ist eine, von Güterbock[1]) zuerst, in verschiedenen Eitermassen aufgefundene Substanz. Aus dem eiterigen Absatz der Syuta Phthisischer wurde das Fett und die sogenannte extractive Substanz durch absoluten Alkohol entfernt, der Rückstand durch gelindes Erwärmen vom Alkohol befreit, mit Wasser übergossen, colirt und durch Aufkochen das Eiweiss abgeschieden[2]). Simon[3]) extrahirte bei 100° getrockneten Rückstand von Eiter wiederholt mit verdünntem Alkohol, concentrirte die spirituösen Lösungen und fällte aus der eingeengten Masse das Pyin durch sehr starken Weingeist.

Fällbarkeit durch Essigsäure und Unlöslichkeit des Niederschlags im Ueberschuss der Säure sind die, für Pyin allgemein als charakteristisch und unterscheidend von anderen eiweissartigen Körpern, bezeichneten Reactionen. Ein durch Salzsäure entstandener Niederschlag soll sich im Ueberschuss wieder lösen. Kaliumeisencyanür, einer Lösung des nach oben angegebenen Methoden dargestellten Eiterstoffs zugesetzt, trübt dieselbe nicht; fügt man darnach Chlorwasserstoffsäure hinzu, so entsteht ein flockiger Niedersclag, im Ueberschuss der Säure wieder löslich. Basisch-essigsaures Bleioxyd, Alaun, Gerbsäure geben starke Niederschläge mit der Lösung.

Bei unserer mangelhaften Kenntniss der eiweissartigen Körper, zu denen das Pyin gezählt wird, ist die Erörterung der vielfach ausgesprochenen Vermuthung, dass dasselbe sich nur wegen verschiedener verunreinigender Beimengungen, anders gegen manche Reagentien, als die Albumin, Casein u. s. w. genannten Substanzen, verhalte, überflüssig.

Seit Güterbock's Arbeit ist das Pyin vielfach im Eiter, in Exsudaten seröser Höhlen, im Cysteninhalt und anomalen Secreten von Schleimhäuten aufgefunden. Untersuchungen desselben sind besonders von Scherer[4]) angestellt. Die Quantität des von demselben aus peritonitischen Exsudaten und verschiedenen Eitermassen, erhaltenen Eiterstoffs war sehr wechselnd. Aus dem Eiter einer entzündeten Schilddrüse, einigermaassen rein, dargestelltes Pyin, bestand nach Scherer aus C 54,85, H 7,26, N 15,34, O 22,55. Der Gehalt desselben an phosphorsaurem Kalk betrug 8,3 bis 10,3 %. Nach dieser Analyse stimmt die Zusammensetzung des Eiterstoffs am meisten mit der des Caseins überein.

Aufklärungen über den chemischen und pathologischen Werth des Pyins sind erst von einer gründlichen Kenntniss der allgemeiner verbreiteten eiweissartigen Körper zu erwarten. *V—r.*

Pyknotrop s. **Serpentin**.

Pyracechlorplatin nennt Zeise[5]) eins von den Producten der Reaction zwischen Platinchlorid und Aceton[6]). Die Zusammensetzung dieses Körpers ist nicht ermittelt. Er wird aus der sauren braunen Mutterlauge gewonnen, aus der sich alles Metacechlorplatin ausgeschieden hat. Man erhitzt dieselbe im Destillationsapparate; da-

---

[1]) De pure et granulatione. Berol. 1837. — [2]) Guterb. a. a. O. S. 14. — [3]) Medic. analyt. Chemie. Band I, S. 123. — [4]) Untersuchungen zur Pathologie. Würzburg 1843. S. 147 — 192, und Canstatt's Jahresbericht. 1843. S. 139. — [5]) Annal. der Physik, Bd. XLV, S. 332. Annal. der Chemie u. Pharm. Bd. XXXIII, S. 29. — [6]) Vergleiche d. Art. Chloraceplatin, Bd. II., S. 176.

bei findet ein starkes Aufbrausen statt, die Flüssigkeit trübt sich und es geht ein ölartiges Liquidum über. Nach einer Stunde ist die Flüssigkeit farblos geworden und ein kohlschwarzer, flockiger Körper hat sich ausgeschieden, welcher sich beim Erhitzen mit Explosion zersetzt. Dieser ist das Pyracechlorplatin. *Wp.*

Pyraconitsäure, syn. mit Itaconsäure.

Pyralain, syn mit Brandöl, s. Brenzöl, Bd. I, S. 954.

Pyrallolith (von πῦρ, Feuer, ἄλλος, anders, und λίθος, Stein: ein Stein, welcher durch Feuer anders — gefärbt — wird) ist ein im körnigen Kalke von Storgård und Ersby in Russisch Finnland vorkommendes wasserhaltiges Magnesia-Silicat, dessen nähere chemische Zusammensetzung bisher nur unvollkommen ermittelt wurde. Nordenskjöld fand darin 56,62 Kieselerde, 23,38 Talkerde, 3,38 Thonerde, 5,58 Kalkerde, 0,99 Eisenoxyd, 0,99 Manganoxydul, 3,58 Wasser (5,48 Verlust und bituminöse Stoffe). Gewöhnlich kommt der Pyrallolith in krystallinischen Massen von stänglicher oder körniger Zusamensetzung vor, seltener in — meist undeutlich ausgebildeten — Krystallen, deren Form dem triklinoëdrischen Systeme angehört. Farbe: grünlich weiss bis spargelgrün und gelblich grau. Fettglanz, auf den Spaltungsflächen perlmutterartig. Kanten durchscheinend bis undurchsichtig. *Th. S.*

Pyrargillit, ein durch seine chemische Zusammensetzung zur Gruppe des Cordierit und Pinit (s. d.) gehöriges Mineral von Helsingfors in Finnland, welches Nordenskjöld zusammengesetzt fand aus 43,93 Kieselerde, 28,93 Thonerde, 5,30 Eisenoxydul, 2,90 Talkerde und Manganoxydul, 1,05 Kali, 1,85 Natron, 15,47 Wasser. *Th. S.*

Pyren. Ein fester Kohlenwasserstoff, welcher von Laurent neben Chrysen in einem Gastheer gefunden ward, der bei der Fabrikation von Leuchtgas aus Oelen und Fetten erhalten war. Das Pyren ist isomer oder eigentlich polymer mit Naphtalin und Anthracen (Paranaphthalin); aus seiner Nitroverbindung berechnet Laurent sein Aequivalentengewicht zu $C_{12}H_6$, also $^3/_4$ von dem des Naphtalins. Es unterscheidet sich von dem Paranaphtalin dadurch, dass es bei gewöhnlicher Temperatur wie beim Erhitzen nicht den Geruch giebt wie dieses; dann durch die pulverige Beschaffenheit des Sublimats und dadurch, dass es mit Salpetersäure wesentlich verschiedene Producte liefert.

Zur Darstellung von Pyren destillirte Laurent den Gastheer bei immer steigender Hitze, so dass zuletzt nur Kohle in der Retorte bleibt; das letzte Zehntel des Destillats wird für sich aufgefangen; es ist ein dickes Liquidum, welches Krystallschuppen von Pyren eingemengt enthält; auch der Aether, welcher zum Abwaschen des Chrysens (s. d. Art. Bd. II, S. 288) gedient hat, enthält noch etwas Pyren. Man mischt nun diese ätherische Lösung mit dem öligen Destillat und setzt es einer Temperatur von 0° C. oder etwas darunter aus, es scheiden sich hier gelbliche Krystalle von unreinem Pyren ab; die davon abgegossene Flüssigkeit giebt beim Verdunsten noch mehr derselben. Die unreinen Krystalle werden auf Fliesspapier gebracht und nachdem davon ein Theil der Mutterlauge absorbirt ist, werden sie zuletzt zwischen Papier ausgepresst. Danach werden sie in einer Retorte destillirt,

bis etwa $^5/_6$ übergegangen ist. Das Destillat wird mit wenig Aether abgewaschen, um das anhängende Oel zu entfernen und dann in der hinreichenden Menge von siedendem Alkohol gelöst und krystallisirt.

Das so erhaltene Pyren ist schwach gelblich, vielleicht nur von etwas beigemengtem Chrysen oder von anderen Unreinigkeiten; durch wiederholtes Umkrystallisiren wird es fast weiss; die Krystallschuppen erscheinen unter dem Mikroskop als rhomboidale Tafeln; getrocknet gleichen sie gepulvertem Talk. Das Pyren ist geruch- und geschmacklos, in Wasser unlöslich und nur wenig in Alkohol oder Aether löslich; heisses Terpentinöl löst es dagegen leicht; es schmilzt bei 170 — 180°C. und erstarrt beim Erkalten zu einer blättrigen Masse; es lässt sich unverändert überdestilliren und bildet ein pulveriges Sublimat; auf glühender Kohle verdampft es und bildet dabei einen geruchlosen Rauch.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Pyren in der Wärme, verkohlt es aber bald. Mit concentrirter Salpetersäure gekocht, wird es in ein braunrothes Oel verwandelt, welches, nachdem es mit Wasser und Alkohol ausgewaschen und getrocknet ist, die Nitroverbindung des Pyrens, Nitropyren, $C_{15}\left\{\begin{matrix}H_5\\NO_4\end{matrix}\right\}$ ist; dieses erstarrt beim Erkalten und hat dann das Ansehen eines Harzes; es ist dem Gummigutt ähnlich, aber röther, unlöslich in Wasser und fast unlöslich in Alkohol oder Aether, sein Schmelzpunkt liegt niedrig, denn es schmilzt schon in siedendem Alkohol; auf glühende Kohlen gebracht, verpufft es schwach, für sich rasch erhitzt, zersetzt es sich unter Lichterscheinung und Entwickelung von dickem schwarzbraunen Rauch. Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit hellbrauner Farbe gelöst. *Fe.*

Pyressigäther i. e. Aceton.

Pyrethrin nennt Parisel ein aus der Bertramwurzel, *Radix Pyrethri*, mit Alkohol und Aether dargestelltes Weichharz, welches aber, nach Koene[1]), keine reine Substanz ist. Letzterer fand in der Bertramwurzel: braunes, in Aetzkali unlösliches Harz 0,95; dunkelbraunes scharfes in Kali lösliches Oel 1,60; gelbes, in Kali lösliches Oel 0,35; Gummi 9,40; Inulin 57,70; schwefelsaures und pflanzensaures Kali, Chlorkalium, phosphorsaure und kohlensaure Kalkerde, Thonerde, Eisenoxyd, Manganoxyd und Kieselsäure 7,60; Pflanzenfaser 19,80; Spuren von Gerbsäure (und Verlust) 2,60.

Die beiden Oele und das Harz machen zusammen das aus, was Parisel Pyrethrin nennt; die Schärfe der Wurzel hängt aber von der braunen, harzähnlichen Substanz ab, welche in Wasser und Aetzkali unlöslich, in Aether und Alkohol aber löslich ist. *Wp.*

Pyridin[2]). Eine sauerstofffreie flüchtige organische Base, welche sich bei der trockenen Destillation von thierischen Substanzen

[1]) Annal. de chim. et de phys. 1835, Juill. p. 327. — [2]) Edinb. Philosoph. Transact. Bd. XX, II. 247. — Philosoph. Magazin. [4] Bd. II, p. 457. — Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXX, S. 55. — Journ. f. prakt. Chem. Bd. LIV, S. 40. — Pharmac. Centralbl. 1851, S. 914. — Jahresber. v. Liebig u. Kopp. 1851. S. 478 — Annal. de Chim. et de Phys. [3] XXXIV, p. 332.

bildet. Sie ward 1851 von Anderson entdeckt, der sie aus dem Knochenöl abschied. — Das Pyridin hat die Formel $C_{10}H_5N$.

Zur Darstellung dieser Base wurde der flüchtige Theil des Oels, welcher bei der Rectification einer grossen Menge Knochenöls erhalten war, unter öfterem Umschütteln mehre Tage mit Schwefelsäure in Berührung gelassen; nachdem durch Erhitzen der sauren Flüssigkeit die Pyrrholbasen (s. d. Art.) entfernt sind, wird der Rückstand mit Kalkmilch versetzt und destillirt, das Destillat mit Kalihydrat gesättigt; die dadurch abgeschiedene ölige Schicht wird über Kalihydrat getrocknet und dann bei sorgfältiger Abkühlung der fractionirten Destillation unterworfen; zwischen 64⁰ und 100⁰ C. destilliren hauptsächlich Aethylamin, Propylamin, Petinin, vielleicht auch Amylamin und Caprylamin über. Die weniger flüchtigen Basen sieden über 100⁰—150⁰ C.; sie lassen sich nicht gut anders als durch fractionirte und oft wiederholte Destillation trennen. Um das Pyridin zu erhalten, wird daher die bei etwa 115⁰ C. destillirende Portion des basischen Oels für sich aufgefangen und wiederholt destillirt, bis der Siedpunkt ziemlich constant ist.

Das Pyridin ist ein durchsichtiges farbloses Oel, riecht stechend und eigenthümlich, dem Picolin ähnlich, aber stärker; es löst sich in jedem Verhältniss in Wasser und in fetten oder flüchtigen Oelen.

An der Luft färbt sich das Pyridin nicht. Es löst sich in concentrirten Säuren unter starker Wärmeentwickelung, seine Salze sind sehr leicht löslich.

Das chlorwasserstoffsaure Pyridin-Platinchlorid ist $C_{10}H_5N, HCl + PtCl_2$; es scheidet sich aus dem salzsauren Pyridin auf Zusatz von Platinchlorid allmälig ab in abgeplatteten Prismen; diese sind in heissem Wasser ziemlich leicht löslich, in Alkohol lösen sie sich weniger, in Aether sind sie unlöslich. Durch längeres Kochen mit Wasser werden sie zersetzt, es bilden sich goldfarbige Schuppen eines wahrscheinlich neuen Salzes. *Fe.*

Pyrmesonstein, arsenikalischer Magnet, spiessglanzhaltiger Arsenrubin, *Lapis de tribus*, hiess früher ein durch Zusammenschmelzen von gleichen Theilen Schwefel, Antimon und arseniger Säure erhaltenes Product, welches arzneiliche Anwendung fand. *Wp.*

Pyroalizarinsäure s. Alizarinsäure Suppl.

Pyrochlor. Mit diesem Namen hat Wöhler ein sehr zusammengesetztes nordisches Mineral belegt, welches dadurch ausgezeichnet ist, dass es eine grosse Anzahl der seltensten Stoffe, als Tantalsäure, Niobsäure, Titansäure, Wolframsäure, Molybdänsäure, Uranoxyd, Ceroxydul, Lanthanoxyd, Thorerde, Zirkonerde, Yttererde, Lithion und Fluor neben Eisenoxydul, Manganoxydul, Kalkerde, Talkerde, Natrium, Kali und Wasser enthält. Derselbe bildet hyacinthrothe bis tief blutrothe, klare, durchsichtige, sehr regelmässig ausgebildete reguläre Octaëder von 4,20 bis 4,45 specif. Gewicht.

Die erste Untersuchung stellte Wöhler mit dem Pyrochlor von Fredrikswärn an, und hielt anfangs die Tantalsäure für Titansäure [1]). Später analysirte derselbe zwei Pyrochlore von Miask [2]), in denen er

---

[1]) Annal. der Physik, Bd. VII, S. 417. — [2]) Ebend. Bd. XXVII, S. 80 und Bd. XLVIII, S. 83.

einen namhaften Thorerdegehalt entdeckte, sie aber in soweit verschieden fand, als der eine vor dem Löthrohr keine Uranoxydreaction zeigte und beim Erhitzen keine Fluorwasserstoffsäure lieferte. Ausserdem hat Wöhler noch einen Pyrochlor analysirt, welcher bei Brevig in Norwegen mit dem Thorit zusammen gefunden wurde.

Wöhler's Untersuchungen des Pyrochlors von Miask wurden später von Hermann [1]) wiederholt. Derselbe erhielt ähnliche Resultate wie Wöhler, doch mit dem Unterschiede, dass er die Thorerde als Zirkonerde bestimmte und den ohnehin zahlreichen Bestandtheilen noch Wolframsäure und Lithion hinzufügte. Hierdurch veranlasst, stellte Wöhler neue Versuche mit der aus dem Pyrochlor abgeschiedenen fraglichen Thorerde an, welche ihn, in Uebereinstimmung mit Berzelius [2]), in seiner früheren Angabe bestärkten.

Auch der Pyrochlor von Fredrikswärn ist abermals von Hayes untersucht [3]), jedoch, wie nachstehende Zusammenstellung zeigt, mit von den erwähnten Untersuchungen so abweichenden Resultaten, dass die Richtigkeit derselben nicht ohne Weiteres vorausgesetzt werden kann.

Bei Gelegenheit einer genaueren Untersuchung der so sehr übereinstimmenden Tantal-, Pelop- und Niobsäure fand H. Rose, dass die von Wöhler aus dem Miasker Pyrochlor abgeschiedene Säure nicht Tantalsäure, sondern vorzugsweise aus Niobsäure mit kleinen Antheilen Pelop- und Wolframsäure bestehe [4]). Da seitdem H. Rose durch eine ausgedehntere Untersuchung dieser verwandten Metallsäuren zu dem Resultate gelangt ist, dass die Pelop- und Niobsäure nur verschiedene Oxydationsstufen eines und desselben Metalls sind (vergl. Art. Pelopium), so wäre die fragliche Säure des Pyrochlors fast nur Niobsäure.

Diese Entdeckung von H. Rose scheint Hermann veranlasst zu haben, seine früheren Analysen zu wiederholen [5]). In dieser figurirt jetzt die Tantalsäure natürlich als Niobsäure, aber merkwürdiger Weise fehlt nicht allein immerfort die Thorerde, sondern es ist auch die Zirkonerde, das Lithion, das Manganoxydul, die Wolframsäure und das Wasser gänzlich darin verschwunden.

In neuerer Zeit hat Blum in einem körnigen Kalk vom Kaiserstuhl bei Scheelingen im Breisgau in Baden einen neuen Fundort für Pyrochlor entdeckt. Derselbe ist ganz in dem krystallinisch körnigen Kalk eingesprengt, und erfüllt diesen letzteren zuweilen mit den ihn begleitenden Magneteisenkryställchen so, dass der Kalk davon ganz dunkelgrau gefärbt erscheint. Beim Auflösen dieses Kalkes in verdünnter Salzsäure bleibt er neben vielen anderen Einschlüssen unangegriffen zurück.

Dieser deutsche Pyrochlor bildet zwar nur kleine Krystalle, ist aber von ausserordentlicher Reinheit; er ist vollkommen durchsichtig, hat Glasglanz und variirt in Farbe von hell gelbbraun ins hyazinthroth bis ins blutroth. Er bildet meistens scharf begränzte Octaëder mit häufigen Dodecaëderentkantungen. Doch kommen auch unregelmässige Körner davon vor. Nicht selten finden sich auch Zwillinge sowie Ver-

---

[1]) Journ. für prakt. Chem. Bd. XXXI, S. 94. — [2]) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. LI, S. 264. — [3]) Silliman's Journ. Bd. XLVI, S. 164. — [4]) Annal. der Physik, Bd. LXXII, S. 475. — [5]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. L, S. 189

wachsungen dieses Pyrochlors mit Octaëdern von Titaneisen. Seine Spaltbarkeit ist den Octaëderflächen parallel.

C. Bromeis hat denselben einer genauen chemischen Untersuchung unterworfen und dabei die ebenfalls in der Zusammenstellung mitgetheilten Resultate gewonnen. Bromeis glaubt die daraus abgeschiedene Säure nach den neuesten Angaben von H. Rose mit Bestimmtheit für Niobsäure ansprechen zu müssen, weniger entschieden ist er jedoch betreffs der Thorerde, da die auch von ihm erhaltene Menge zu gering war, um eine zur Entscheidung führende Untersuchung damit ausführen zu können.

Nachfolgende in Procenten ausgedrückte Werthe sind die Resultate der vorerwähnten Untersuchungen. Es sind darin die von den betreffenden Analytikern in den Originalabhandlungen angegebenen Namen der Bestandtheile auch hier noch beibehalten.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
	Wöhler.	Miask. Hermann.		Brevig. Wöhler.		Fredrikswärn. Hayes.		Kaiserstuhl. Bromeis.	
		alt	neu						
Specifisches Gewicht . .	4,21	4,203	4,28					4,451	
Tantalsäure . .	67,376	62,25	—	67,021	67,770	53,10	59,00	—	—
Niobsäure . . .	—	—	60,83	—	—	—	—		
Titansäure . . .	Spur	2,23	4,90	—	—	20,20	18,33	62,03	
Wolframsäure .	—	Spur	—	—	—	—	—	—	64,01
Molybdänsäure	—	—	—	—	—	—	—	1,42	
Ceroxyde . . .	13,152	5,32	15,23	5,159	?	—	—	10,81	
Thorerde		—	—			—	—		
Zirkonerde . . .	—	5,57	—	—	—	—	—	—	
Yttererde . . .	0,808	0,70	0,94	—	—	—	—	—	17,99
Manganoxydul	0,146		—	1,688	?	—	—	1,42	
Uranoxyd . . .	—	—	—	4,601	5,709	1,20	0,70	—	
Zinnoxyd	Spur	—	—	—	—	—	—	—	
Eisenoxydul . .	1,285	5,68	2,23	1,329	?	—	—	4,48	
Kalkerde	10,984	13,54	9,80	9,877	10,129	19,45	16,73	14,80	14,20
Talkerde	Spur	—	1,46	—	—	—	—	1,58	?
Kali	—		0,54	—	—	—	—	—	—
Natron	3,930	3,72	2,69	?	?	?	5,63	2,37	?
Lithion	—		—	—	—	—	—	—	—
Fluor	3,233	?	2,21	?	?	0,80	0,80	1,16	?
Wasser	1,160	0,50	—	7,059	7,418			1,50	1,58
	102,074	99,51	100,83	97,797		97,10	101,19	101,51	97,78

In Nro. 1 gilt die Zahl für Natrium; in 2 sind bei dem Ceroxyd 2 Proc. Lanthanoxyd und das Eisen ist Eisenoxyd; in 3 ist Kalium und Natrium gemeint, auch enthält hier das Cer Lanthan, 4 und 5 sind mit wenig Substanz ausgeführt; in 6 und 7 ist das Eisen als Oxyd, auch soll noch Blei darin seyn, die Tantalsäure in 7 enthielt Titansäure und Kalkerde. 9 ist das Mittel von zwei Controlanalysen, die Basen sind bis auf die Kalkerde alle zusammen bestimmt; Talkerde, Alkalien und Fluor sind nicht bestimmt.

Bei der so sehr wechselnden Zusammensetzung des Pyrochlors und bei der Schwierigkeit der genauen Analyse dürfte nach den vor-

liegenden Arbeiten wohl kaum schon eine Formel für dessen chemische Constitution mit Wahrscheinlichkeit aufzustellen seyn. Rammelsberg hat in seinem Handwörterbuch aus den Analysen von Berzelius folgende Formel abgeleitet: $NaFl + \left\{\begin{matrix} 2\,CaO \\ 2\,ThO \\ 2\,CeO \end{matrix}\right\} TaO_3$, welche H. Rose später in $NaFl + 2(4\,CaO \,.\, 3\,TaO_2)$ umgeändert hat. Unter Berücksichtigung des von Wöhler bestimmten Fluorgehalts hat Hermann für den Pyrochlor nachstehende complicirte Formel berechnet:

$$2\left(\left.\begin{matrix} 3\,CaO \\ 3\,LaO \\ 3\,YO \end{matrix}\right\} Ta_2O_3 + \left\{\begin{matrix} Fe_2O_3 \\ Zr_2O_3 \\ Ce_2O_3 \end{matrix}\right\}\left\{\begin{matrix} Ta_2O_3 \\ TiO_2 \end{matrix}\right.\right) + \left\{\begin{matrix} K \\ Na \\ Li \end{matrix}\right\} Fl.$$

Alle bis jetzt untersuchten Pyrochlore werden im feingepulverten Zustande von heisser concentrirter Schwefelsäure zersetzt, was die Analyse sehr erleichtert, indem hierdurch die Metallsäuren leicht von den meisten Basen vollständig getrennt werden können. Aus den mit Ammoniak gefällten Basen schlägt nach dem Wiederauflösen derselben in verdünnter Schwefelsäure schwefelsaures Kali die Thorerde und das Ceroxyd am vollständigsten nieder. Zur Bestimmung des Fluorgehalts leitete Wöhler die bei der Zerlegung des Pyrochlors mittelst Schwefelsäure sich entwickelnde Fluorwasserstoffsäure in verdünntes Aetzammoniak und fällte dann in diesem durch Chlorcalcium die Flusssäure. Bromeis setzte zu dem feingepulverten Pyrochlor vor der Zersetzung mit Schwefelsäure eine genau abgewogene Menge reiner Kieselerde, wodurch bei der Zersetzung alles Fluor als Kieselfluorgas entweicht; so dass aus dem Verlust der später wieder bestimmten Kieselerde der Fluorgehalt berechnet werden konnte.

Vor dem Löthrohr verhalten sie sich verschieden. Der von Miask wird gelb und schmilzt nur schwer zu einer dunkeln schlackigen Masse. Die Boraxperle färbt er in der Oxydationsflamme rothgelb, in der Reductionsflamme dunkelroth, zuweilen ganz violett von Mangan. Die Varietäten von Fredrikswärn und Brevig zeigen, nach Wöhler, eine deutliche Uranreaction. Andere wie der uranfreie von Miask verglimmt ähnlich wie der Gadolinit vor dem Löthrohr. Die Phosphorsalzperle wird in der Hitze gelb, beim Erkalten grün, zuweilen emailartig, in der Oxydationsflamme verhält sich die Probe der Boraxperle ähnlich. *C. Brs.*

Pyroconiin. Ein basischer Körper, welchen Morries durch trockene Destillation von *Conium maculatum* erhielt, indem er das brenzliche Oel mit Essigsäure sättigte, wodurch sich ein krystallinisches Product bildete; dieser Körper soll die giftigen Eigenschaften des Oels bedingen. *Fe.*

Pyrodmalith (von πῦρ, Feuer, ὀδμάω, riechen, und λίϑος, Stein, wegen des eigenthümlichen Geruches, den derselbe beim Erhitzen entwickelt), auch Pyrosmalith genannt, ein Mineral, in welchem Hisinger fand: 35,850 Kieselerde, 35,480 Eisenoxyd, 23,444 Manganoxyd, 2,905 Chlorwasserstoffsäure, 3,595 Wasser (und Verlust). Das Mangan ist wohl jedenfalls im Zustande des Oxyduls vorhanden; ob dies auch vom Eisen ganz oder theilweise gilt, ist noch auszumachen. Bis dahin kann mit hinreichender Sicherheit keine chemische Formel für dieses interessante Mineral aufgestellt werden, in welchem vielleicht

das Chlor, wie in anderen Fällen das Fluor, eine entsprechende Menge Sauerstoff vertritt. Im Kolben erhitzt, giebt der Pyrodmalith zuerst Wasser und dann gelbe Tropfen von Eisenchlorid. Von concentrirter Salpetersäure wird er vollständig zersetzt. Specif. Gew. = 2,95 — 3,083. Leberbraun bis olivengrün, durchscheinend bis undurchsichtig; etwas härter als Flussspath. Krystallisirt in hexagonalen Säulen und Tafeln mit basischer Endfläche. Auf letzterer zeigt er einen metallischen Perlmutterglanz, auf den übrigen Flächen Fettglanz. Mit Hornblende und Kalkspath auf Magneteisensteinlagern zu Philippstadt in Nordmarken und im Nya-Kopparbergs-Kirchspiel in Westmanland in Schweden vorkommend. *Th. S.*

Pyrofettäther, i. e. unreines Acrolein.

Pyrogallussäure, syn. mit Brenzgallussäure, s. d. Suppl. S. 627.

Pyrogene, von πῦρ, Feuer, und γεννάειν, erzeugen, nennt Dumas die durch Wirkung der organischen Substanzen erzeugten Stoffe, Brenzsäuren u. dgl. *Wp.*

Pyrogensäure, syn. mit Ameisensäure, s. Brenzsäuren Bd. I, S. 955.

Pyrognomische Mineralien sind solche, welche die Eigenschaft besitzen, bei einem gewissen Grade der Erhitzung eine eigenthümliche Feuererscheinung, ein Verglimmen, zu zeigen, was besonders daher zu rühren scheint, dass ihre Moleküle bei jener Temperatur plötzlich eine andere Gruppirungsart als zuvor einnehmen. Man sehe hierüber den Artikel Paramorphose (Bd. VI, S. 62) und die dort citirten Abhandlungen. *Th. S.*

Pyroguajacsäure, syn. mit Guajacylwasserstoff, s. d. Bd. III, S. 716.

Pyroholzsäure, i. e. Holzessig.

Pyrolin, syn. mit Pyrrol s. d.

Pyrolivilsäure s. Olivil.

Pyrolusit. Das unter diesem Namen bekannte Mineral (s. Braunstein), seiner chemischen Constitution nach Mangansuperoxyd, MnO_2, ist, wie Breithaupt gezeigt hat, stets eine Afterbildung, theils nach Manganit, theils nach Polianit. Aus dem Manganit, $Mn_2O_3 + HO$, entsteht der Pyrolusit durch Verlust von Wasser und Aufnahme von Sauerstoff. Der Polianit, von Breithaupt zu Platten in Böhmen, sowie zu Johanngeorgenstadt und Schneeberg in Sachsen aufgefunden, ist dagegen krystallisirtes Mangansuperoxyd von normaler Beschaffenheit. Schon durch seine viel grössere Härte ist derselbe von dem epigenetischen Mangansuperoxyd, dem Pyrolusit, leicht zu unterscheiden. Während letzterer von Kalkspath geritzt wird und wegen seiner geringen Cohäsion sich mehr oder weniger abfärbend zeigt, erreicht ersterer fast die Härte des Quarzes. Indem also, nach Breithaupt's Ansicht, Pyrolusit aus Polianit entsteht, würde diese Afterbildung auf einer blossen Veränderung des Cohäsionszustandes (der Atomgruppirung) be-

ruhen, der Pyrolusit nach Polianit also als eine Paramorphose (s. d.) zu betrachten seyn. Inzwischen scheint hierbei doch noch einiger Zweifel obzuwalten. Die äussere Krystallform des Polianit ist nämlich, nach den bisherigen Erfahrungen, nicht vollkommen mit der jener vermeintlich existirenden Afterbildung, Pyrolusit nach Polianit, zu identificiren. Beide Formen sind zwar rhombisch, aber die Winkel dieser rhombischen Säulen um fast einen Grad verschieden (92° 52′ und 93° 40′); auch sind die auftretenden Combinationsflächen nicht ganz dieselben. Ersteres kann aber auf einem, in diesem Falle nicht schwer zu erklärenden Messungsfehler, und letzteres auf zufälligen Umständen beruhen. Nimmt man dies an, so steht gleichwohl der paramorphen Bildung des betreffenden Pyrolusit noch eine andere Thatsache entgegen. Das specif. Gewicht des Polianit ist = 4,83 — 4,88, das des Pyrosulit = 4,7 — 4,8. Der Unterschied in diesen specifischen Gewichten ist so gering, dass derselbe durchaus nicht zwei verschiedenen Atomgruppirungen, welche so bedeutende Härteunterschiede zur Folge haben, entspricht. Mithin beruht der geringe Härtegrad des Pyrolusit nur auf gewöhnlicher Porosität. Dass aber, ohne vorhergegangene chemische Einflüsse, der Polianit seine dichte Masse in eine poröse umgewandelt haben sollte, wäre ein Fall ohne analoges Beispiel. Wenn daher auch aller Pyrolusit als epigenetisches Mangansuperoxyd betrachtet werden muss, so fragt es sich zunächst noch, ob man eine Afterbildung von Pyrolusit nach Polianit annehmen darf, und — wenn diese existirt — ob dieselbe direct aus dem Polianit hervorgegangen oder durch eine Zwischenbildung entstanden ist. Existirt dagegen jene Afterbildung nicht, so müssen die polianitähnlichen Krystalle des Pyrolusit Pseudomorphosen nach einer anderen — in ihrer ursprünglichen Beschaffenheit vielleicht nicht mehr existirenden — Manganverbindung seyn. *Th. S.*

Pyromarinsäure syn. mit Pyropimarsäure, s. Pimarsäure.

Pyromarsäure, durch Destillation der Pimarsäure von Laurent dargestellt, wahrscheinlich identisch mit der Sylvinsäure, vielleicht auch mit der Pimarsäure (s. d. Art.). *Fe.*

Pyromeconsäure, syn. mit Brenzkomensäure, s. d. Bd. IV, S. 579.

Pyromellithsäure[1]). Brenzhonigsteinsäure. Das Product, welches beim Erhitzen der Mellithsäure sich bildet und sublimirt, ward früher für unveränderte Honigsteinsäure gehalten, bis Erdmann 1851 zeigte, dass das durch Erhitzen derselben erhaltene Sublimat eine eigenthümliche Säure, ein Zersetzungsproduct der Mellithsäure sey.

Nach seiner Untersuchung ist Erdmann über die Zusammensetzung der Pyromellithsäure und ihr Aequivalentengewicht noch nicht entschieden, ob die Säure einbasisch oder zweibasisch ist, ob das Hydrat $HO . C_5O_3$ oder $2HO . C_{10}O_6$; Erdmann hält es für möglich,

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LII, S. 432. — Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. LXXX, S. 281. — Pharm. Centralbl. 1851, S. 513. — Jahresbericht von Liebig u. Kopp 1851, S. 386. — Compt. rend. par Laurent et Gerhardt 1851, p. 93.

dass die Säure auch etwas Wasserstoff enthält, und dann muss sie seyn: $2HO.C_{10}HO_6$. Hier wäre dann eine Wasserstoff enthaltende Brenzsäure aus der wasserstofffreien Mellithsäure (C_4O_3) gebildet, und der Wasserstoff müsste also aus dem Hydratwasser der Säure, oder bei Zerlegung der mellithsauren Salze, aus dem Wasser herrühren, welches die Salze immer noch enthalten.

Die krystallisirte Pyromellithsäure ist: $2HO.C_{10}O_6$ (oder $C_{10}HO_6$) + $2HO$; diese 2 Aeq. Krystallwasser gehen bei 100^0 bis 120^0 C. vollständig fort.

Die Pyromellithsäure bildet sich bei der Destillation von trockener Mellithsäure für sich, wie bei der Destillation von trockenen mellithsauren Salzen mit Schwefelsäure.

Zur Darstellung der Brenzsäure wird trockene Honigsteinsäure aus einer Retorte sehr langsam destillirt; das Sublimat im Hals der Retorte schmilzt zu farblosen ölartigen Tropfen, welche beim Erkalten zu einer strahlig krystallinischen Masse erstarren; ausserdem bildet sich Wasser; Kohlensäure mit einer geringen Menge Kohlenoxyd entweicht, und Kohle bleibt zurück.

Oder man erhitzt trockenes mellithsaures Natron oder das Kupfersalz mit concentrirter Schwefelsäure in einer Retorte; Schwefelsäure destillirt mit der Pyromellithsäure gemengt über; es entweicht Kohlensäure mit wenig Kohlenoxyd gemengt, und schweflige Säure, und wenn die Retorte bis zum Glühen erhitzt ward, bleibt reines schwefelsaures Salz zurück. Die Pyromellithsäure lässt sich von der Schwefelsäure leicht durch Krystallisation trennen.

Um reine Pyromellithsäure zu erhalten, wird das aus schwachem Alkohol krystallisirte Natronsalz mittelst Salzsäure oder Salpetersäure zerlegt, und die Säure aus Wasser oder Alkohol umkrystallisirt.

Die reine Pyromellithsäure krystallisirt in farblosen glänzenden, scheinbar rhombischen Tafeln, welche, nach Naumann's Bestimmung, dem triklinometrischen System angehören. Sie löst sich bei 16^0C. in 70 Thln. Wasser, in der Siedhitze ist sie viel löslicher, und krystallisirt dann beim Erkalten der Flüssigkeit. Alkohol löst sie leicht. In siedender Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure löst sie sich, ohne zersetzt zu werden. Beim Erhitzen in einer Retorte für sich schmilzt die Säure und sublimirt bei einer ziemlich hohen Temperatur, wobei jedoch ein Theil derselben unter Abscheidung von Kohle zersetzt wird.

Die Pyromellithsäure reagirt stark sauer; sie bildet mit den Alkalien krystallisirbare Salze, die sich in Wasser, aber nicht in starkem Alkohol lösen. Die erdigen Alkalien bilden schwerlösliche krystallisirbare Verbindungen.

Pyromellithsaures Bleioxyd: $2PbO.C_{10}O_6$ (oder $C_{10}HO_6$) + HO. Essigsaures Bleioxyd fällt die pyromellithsauren Alkalien, der weisse voluminöse Niederschlag ist krystallinisch, er enthält meistens noch etwas Alkalisalz beigemengt. Auch die freie Pyromellithsäure fällt die Lösung von Bleizucker; der Niederschlag ist amorph. Er ist auch in siedendem Wasser unlöslich, und enthält, nachdem er bei 200^0 C. getrocknet ist, noch 1 Aeq. Wasser.

Pyromellithsaurer Kalk: $2CaO.C_{10}O_6$ (oder $C_{10}HO_6$) + $5HO$. Wird gelöstes pyromellithsaures Ammoniak zu einer Lösung von Chlorcalcium gesetzt, so entsteht in der Kälte anfangs kein Niederschlag, spä-

ter entsteht eine krystallinische Fällung von pyromellithsaurem Kalk. In siedenden Lösungen oder beim Erhitzen der Flüssigkeit bildet sich der Niederschlag sogleich; er ist unlöslich selbst in siedendem Wasser; bei 130° C. giebt er das Krystallwasser ab.

Pyromellithsaures Kupferoxyd. Eine concentrirte Lösung von pyromellithsaurem Alkali wird durch schwefelsaures Kupferoxyd sogleich gefällt, es bildet sich ein pulveriger grünlicher Niederschlag. In verdünnten Lösungen entsteht erst beim Erhitzen oder beim längeren Stehen eine krystallinische Fällung, oder es scheiden sich kleine Krystalle ab. Das Salz ist in siedendem Wasser unlöslich.

Pyromellithsaures Silberoxyd: $2\,AgO.C_{10}O_6$ (oder $C_{10}HO_6$). Wird zu überschüssiger siedender Lösung von salpetersaurem Silberoxyd gelöstes pyromellithsaures Alkali gesetzt, so bildet sich ein weisses krystallinisches Salz, welches in siedendem Wasser fast unlöslich ist, beim Auswaschen aber leicht milchig durch das Filter geht. Es brennt beim Erhitzen mit Heftigkeit ab, ohne Freiwerden von Elektricität nach Hanckel, und hierin gleicht es dem mellithsaurem Silberoxyd.

Die pyromellithsauren Alkalien werden ferner weiss gefällt durch Chlorbarium, durch schwefelsaures Zinkoxyd, durch salpetersaures Quecksilberoxydul und Quecksilberoxyd; Eisenchlorid fällt sie braungelb. Die Lösungen werden nicht gefällt durch die Salze von Eisenoxydul, Manganoxydul, Kobaltoxydul, Nickeloxydul, sowie durch Quecksilberchlorid und Goldchlorid. *Fe.*

Pyrometer. Das Bereich genauerer Temperaturbestimmungen mit Hülfe des Weingeist- und des Quecksilberthermometers erstreckt sich nur etwa von — 100° C. bis zu + 350° C., dem Siedepunkt des Quecksilbers. Bestimmungen weit höherer Temperaturgrade mit Hülfe von Flüssigkeitsthermometern werden schon darum misslich, weil man über 400° C. hinaus nicht sicher seyn kann, dass das Glas seine Form vollkommen unverändert beibehält. Die Instrumente, welche zu Bestimmungen der Temperaturen von + 350° bis zu 1800° C. etwa gedient haben oder noch gebraucht werden, führen den Namen Pyrometer. Sie bieten sämmtlich eine ohne Vergleich geringere Genauigkeit, als man sie jetzt bei thermometrischen Bestimmungen in niederen Wärmegraden zu erreichen gewohnt ist; und wenn manche Pyrometer auch der Praxis ausreichende Dienste leisten, insofern sie gewisse höhere Hitzgrade in constanter Weise herzustellen gestatten, wie dies z. B. bei der Fabrikation feinerer Porcellanwaaren oder bei Darstellung von Glasmassen zu optischen Zwecken erfordert wird, so hat doch die Wissenschaft noch wenige Erfolge pyrometrischer Bestimmungen aufzuweisen.

Unter den starren Substanzen hat, wenn man von dem gänzlich unbrauchbaren Wedgewood'schen Pyrometer absieht, fast ausschliesslich das Platin, seiner Schwerschmelzbarkeit und geringen Veränderlichkeit in hohen Hitzgraden wegen, als pyrometrisches Material gedient. Allein dem einen Endpunkt eines Platinstabes eine feste Widerlage zu geben und das andere Ende auf einen feinen und empfindlichen mikrometrischen Apparat wirken zu lassen, damit die an sich geringe Ausdehnung des Platins deutlich hervortrete, sind Forderungen, welchen bei hohen Hitzgraden schwer entsprochen werden kann. Der

Körper, dessen Anwendbarkeit zu thermometrischen Bestimmungen sich über die ganze bekannte Temperaturscala erstreckt, die Luft, hat bis jetzt auch in der Pyrometrie die vorzüglichsten Dienste geleistet.

Das bereits erwähnte Pyrometer von Wedgewood, welches jetzt nur noch historisches Interesse hat, gründet sich auf die Eigenschaft des Thons, vom schwachen Glühen bis zur gänzlichen Verglasung eine stetige Volumverminderung zu erleiden. Auf einer Messingplatte waren messingene Coulissen oder Leisten so aufgelöthet, dass sie am einen Ende 0,5; am anderen 0,3 Zoll Abstand hatten, also schwach convergirten. Längs derselben ging eine Theilung von 0 bis 240 in gleichen Theilabständen. Thoncylinder erhielten nach dem Trocknen und dem bis zur anfangenden Glühhitze gehenden leichten Brennen eine solche Form, dass sie zwischen die Coulissen an den Nullpunkt der Scala passten. Nachdem sie dann dem zu bestimmenden Hitzgrade ausgesetzt worden waren, und dabei eine entsprechende Volumverminderung erlitten hatten, wurden sie nach dem Erkalten aufs Neue zwischen die Messingleisten eingepasst und der entsprechende Theilpunkt abgelesen. Nach Wedgewood's Bestimmungen lag der Nullpunkt seiner Scala bei 581° C. und jede Abtheilung derselben war äquivalent mit 72° C. Dass die Bedingungen für die Anwendbarkeit des gedachten Pyrometers, nämlich die immer gleiche Beschaffenheit des Thons und das daraus hervorgehende unveränderliche Schwindemaass, keineswegs mit Sicherheit herzustellen seyen, hatte zwar schon Wedgewood selbst theilweise erkannt, ist aber gründlich erst von Guyton de Morveau nachgewiesen worden, welcher zudem zeigte, dass der Nullpunkt der Wedgewood'schen Scala nicht 581° C., sondern nur 270° C., und eine Abtheilung derselben nicht 72° C., sondern nur 34° C. entspreche, so dass der Umfang der Scala von 270° bis 8430° C. reichte.

Unter den Platinpyrometern, deren von Guyton de Morveau, Daniell, Neumann und Petersen [1]) angegeben worden sind, verdient wohl das Daniell'sche den Vorzug und eine nähere Beschreibung. Auf dem Boden einer 8 Zoll langen, im Lichten 0,3 Zoll weiten Büchse von Reissblei (Mischung von reinem Graphit und Thon) steht eine 6,5 Zoll lange Platinstange auf. Auf das obere Ende dieser Stange passt, gleichsam als Verlängerung derselben, eine Porcellanstange, welche noch 1 Zoll weit aus der am oberen Ende zur Hälfte weggeschnittenen Büchse heraussieht. Dieser Porcellanindex ist mittelst eines Platinringes und einem zwischen diesen und die Büchse eingetriebenen Porcellankeil festgeklemmt. Wird dieser Apparat einer hohen Hitze ausgesetzt, so schiebt die Platinstange vermöge ihrer stärkeren Ausdehnung den Index fort, ohne dass dieser beim Erkalten wieder zurückgehen kann. Ein Zeigerapparat, welcher vor und nach dem Versuch auf dieselbe unveränderliche Weise auf das obere Ende der Büchse aufgesetzt werden kann, gestattet die Verschiebung des Index in zehnfacher Vergrösserung zu messen. Man kann daraus die wahre Ausdehnung der Platinstange finden, wenn man diejenige der Reissbleibüchse kennt. Letztere aber bestimmte Daniell mit Hülfe des Dulong- und Petit'schen Ausdehnungscoëfficienten des Platins und mittelst directer Versuche innerhalb der Temperaturgränzen von 18° bis

[1]) Vergl. Gehler's physik. Wörterbuch, neue Bearbeitung, Bd. VII, 2. Abtheilung, S. 986 bis 996. Abbildungen des Daniell'schen Pyrometers, Tafel XVII.

338° C. Um aus den Pyrometerangaben die Temperaturen abzuleiten, muss freilich noch auf die in höherer Temperatur steigende Ausdehnbarkeit des Platins Rücksicht genommen werden. — Es ist ein Vorzug des Daniell'schen Pyrometers vor anderen ähnlichen Instrumenten, dass der feine Messapparat nicht dem zu bestimmenden Hitzgrade mit ausgesetzt wird. Die ungleiche Beschaffenheit des Reissbleies aber und die Veränderung des Platins bei mehrmaligem Gebrauch in hoher Hitze lassen die Angaben des Instrumentes dennoch ziemlich unsicher erscheinen. Es folgen hier die Schmelzpunkte einiger Metalle, wie sie sich mit Hülfe des Daniell'schen Pyrometers einerseits und bei Anwendung des sogleich näher zu beschreibenden Pouillet'schen Luftpyrometers andererseits ergeben haben:

	Schmelzpunkt	
	nach Daniell	nach Pouillet.
Silber . .	1023° . .	1000° C.
Kupfer . .	1090° . .	—
Gold . .	1100° . .	1200° C.
Eisen . .	1530° . .	1500° bis 1600° C.

Ein pyrometrisches Verfahren von Prinsep [1]), wonach er den Schmelzpunkt des Silbers als Nullpunkt seiner Scala, den des Goldes zu 10°, den des Platins zu 100° annimmt, und die dazwischen liegenden Punkte durch die Schmelzpunkte von Legirungen aus diesen Metallen, und zwar proportional ihrem Gehalte an Silber und Gold, oder an Gold und Platin bestimmen will, übergehen wir hier, da seine Grundlage eine rein hypothetische ist. Desgleichen einen Vorschlag von M'Sweeny [2]), die Temperatur verschiedener Ofenfeuer dadurch zu vergleichen, dass man einen Hohlspiegel in Form eines abgestumpften Kegels in immer gleichem Abstande von denselben aufstellt und die Temperaturzunahme eines in der horizontal gerichteten Axe des Spiegels angebrachten Thermometers beobachtet.

Von Pouillet sind zwei pyrometrische Methoden in Anwendung gebracht worden, von welchen die erste die bis jetzt allein anerkannten wissenschaftlichen Resultate geliefert hat, die andere aber bei weiterer Ausbildung noch mehr in der Zukunft zu leisten verspricht.

Das Luftpyrometer besteht zunächst aus einem Ausdehnungsgefäss, welches dem Hitzgrade ausgesetzt wird. Für Temperaturen unterhalb der Glühhitze wendet Pouillet einen Glasbehälter, für höhere Temperaturen ein eiförmiges Platingefäss von etwas mehr als 50 Cubikcentimeter Gehalt an. Letzteres setzt sich in ein feines Platinrohr fort, welches am Ende umgebogen und mit einer Dille versehen ist, mittelst deren es sich auf ein senkrecht aufgestelltes Barometerrohr aufsetzen und mittelst Zinn ankitten liess. Dieses Rohr (*a*), in welchem die Ausdehnung der Luft gemessen wird, ist mittelst eingeritzter Theilstriche in gleiche Raumtheile eingetheilt. Da die $^1/_{10}$ Cubikcentimeter entsprechenden Striche noch 2 Millimeter Abstand haben, so kann bis auf $^1/_{100}$ Cubikcentimeter abgelesen werden. Das Rohr *a* ist mit noch zwei anderen oberen offenen Barometerröhren (*b* und *c*) auf demselben eisernen Fuss so angebracht, dass es mit *b* in beständiger

---

[1]) Annal. der Physik, Bd. XIII, S. 576, und Bd. XIV, S. 529. — [2]) Annal. der Physik, Bd. XIV, S. 531.

Communication ist; dass ferner, je nach der Stellung eines in dem Fuss angebrachten Hahnes, das System a, b mit der Röhre c in Verbindung gesetzt werden kann, um von dieser Quecksilber aufzunehmen, oder mit der Umgebung, um Quecksilber aus dem System austreten zu lassen, oder dass endlich dieses System a, b von jeder weiteren Gemeinschaft abgeschlossen ist. Der eiserne Fuss sitzt auf einem eisernen Teller auf, bestimmt zur Aufnahme einer die drei Barometerröhren umgebenden Glashülle. Diese Hülle wird bei den Versuchen mit einer Flüssigkeit gefüllt, um die Röhren auf einer gemeinschaftlichen constanten Temperatur erhalten zu können. Der beschriebene Röhrenapparat hat den Zweck, die bei Erwärmung des Ausdehnungsapparates in die getheilte Röhre a tretende Luft stets unter den aussen herrschenden atmosphärischen Druck zu versetzen, ehe man abliest. Es geschieht dies durch Ablassen von Quecksilber, wenn sich die Luft ausgedehnt hat, oder durch Nachfüllen aus der Röhre c, wenn sich die Luft durch Erkalten wieder contrahirt hat. An der Gleichheit des Niveaus in den Röhren a und b erkennt man, ob der beabsichtigte Zweck erreicht ist.

Gesetzt der innere Raumgehalt des Platingefässes und des Rohres, soweit dieses dem höheren Hitzgrade t mit ausgesetzt wird, sey c. Man bringe diesen Ausdehnungsapparat zuerst auf 0^0, dann auf die Temperatur t, halte aber alle übrigen Theile des Apparates constant auf 0^0; der Unterschied der Ablesungen am getheilten Rohr, reducirt auf gleichen Barometerstand, betrage d Cubikcentimeter; es sey endlich der Ausdehnungscoëfficient der Luft a, derjenige des Platins m, so besteht die Gleichung:

$$c(1 + at) = c(1 + mt) + d(1 + at)$$

und, wie man einerseits hieraus, wenn t bekannt ist, den Ausdehnungscoëfficienten a eines Gases finden kann, so giebt die Gleichung, wenn man a als gegeben ansehen darf, aufgelöst in Beziehung auf t:

$$t = \frac{d}{c(a - m) - ad},$$

eine Bestimmung des Temperaturgrades.

Wenn die Resultate einigen Grad der Genauigkeit erreichen sollen, muss der Apparat mit vollkommen trockenem Gase gefüllt seyn, was man nur durch häufig wiederholtes Auspumpen und Wiederfüllen des Apparates mit Gas, welches über Chlorcalcium gegangen ist, erreichen kann. Immerhin bleiben noch schwer zu vermeidende Fehlerquellen zurück, herrührend von der Eigenschaft des Platins, in niederen Temperaturen Gas an seiner Oberfläche zu verdichten, welches in der Hitze sich löst; ferner von der Schwierigkeit, benachbarte Röhrentheile auf so verschiedenen Temperaturen, wie der zu messende Hitzgrad und der Eispunkt sind, zu erhalten. Die desfalls von Pouillet vorgeschlagenen Correctionen behalten immer etwas Schwankendes.

Pouillet bestimmte mit Hülfe des Luftpyrometers die zum Theil oben schon angeführten Schmelzpunkte schwer schmelzbarer Metalle. Er fand, dass die Wärmecapacität des Platins zwischen 100^0 und 1600^0 C., von 0,3350 auf 0,03980 anwächst. Bezüglich der den verschiedenen Graden des Glühens entsprechenden Temperaturen (vergl. den Art. Glühen).

Die zweite der oben erwähnten pyrometrischen Methoden besteht in der Anwendung thermoelektrischer Ströme zu Temperaturbestim-

mungen. Pouillet befestigte einen Platindraht an dem oberen Ende eines beiderseits mit Eisenplättchen geschlossenen Flintenlaufes, liess den Draht längs der Axe des Rohrs und isolirt durch den Boden am entgegengesetzten Ende gehen. Ein zweiter Platindraht war mit dem Eisen an diesem Boden verbunden und die Enden beider Platindrähte gingen zu den Enden eines Kupferstreifens, aus welchem der Multiplicator einer Sinusboussole gebildet war. Das obere nicht durchbohrte Ende des Flintenlaufes wurde dem zu messenden Hitzgrade ausgesetzt, und indem es die heisse Löthstelle abgab, wirkte das Ganze als thermoelektrisches Element. Jenes Ende war, damit es im Feuer sich nicht verändere, mit einem feuerbeständigen Kitt überzogen. Pouillet graduirte sein Instrument mit Hülfe des Luftthermometers, und fand, dass 100 Centesimalgrade einer Ablenkung von 4⁰ bis 5⁰C. der Nadel der Sinusboussole entsprachen. Der genannte Physiker versichert, dass nach zweijährigem Gebrauch und nachdem der Apparat mehre hundert Mal den höchsten Temperaturen ausgesetzt war, die Graduirung durchaus zuverlässig und unverändert geblieben war. Die Intensität des thermoelektrischen Stroms ist zwar bei niederen Temperaturen und geringen Differenzen dem Unterschied der Temperaturen der beiden Löthstellen proportional. Pouillet fand aber, dass bei grossen Differenzen diese Proportionalität nicht länger besteht. Die jedem Grade entsprechende mittlere elektromagnetische Kraft nahm von der gewöhnlichen Temperatur bis zu der des anfangenden Rothglühens ab, dann wieder zu, so dass sie bei 1000⁰C. etwa den nämlichen Werth erreicht, welchen sie bei 0⁰C. hatte.

Der Angabe Pouillet's über die Unveränderlichkeit der Scale seines thermoelektrischen Pyrometers widerspricht die Erfahrung, welche Regnault bei seinen Untersuchungen über die Anwendbarkeit thermoelektrischer Ströme zu Temperaturbestimmungen gemacht hat[1]). Wurde eine Antimon-Wismuthkette mit einer Eisen-Platinkette verglichen, so ergab sich, dass bei drei Versuchen nach einander der Temperaturunterschied von 268⁰,6 C. beider Löthstellen der letzteren Kette dieselbe Wirkung hervorbrachte, wie die Temperaturunterschiede von 13⁰,7; 17⁰,8; und 18⁰,6 C. der ersteren Kette. Man ist hierdurch zu dem Schluss genöthigt, dass die thermoelektrische Kraft der Eisen-Platinkette, in Folge der dreimal wiederholten Erhitzung auf die genannte Temperatur sich vermehrt hatte. *Z.*

Pyromorphit s. Grünbleierz.

Pyromucamid s. Mucamid.

Pyrop (von πῦϱ, Feuer, in Bezug auf die Feuerfarbe, welche er bei durchfallendem Lichte zeigt), ein zum Granatgeschlechte gehöriges Mineral (s. Granat). *Th. S.*

Pyropectinsäure s. Pectin.

Pyrophor — Syn. Luftzünder —. Unter Pyrophor versteht man gewöhnlich einen festen Körper, welcher im höchst fein vertheil-

---

[1]) Mitgetheilt in dem Werke: Relation des experiences entreprises pour determines les principales lois physiques et les données numeriques qui entrent dans le calcul des machines à vapeur, Paris 1847, T. I, p. 246.

ten Zustande die Eigenschaft besitzt, sich in Berührung mit der Luft von selbst zu entzünden. Diese Eigenschaft beruht theils auf der sehr energischen Verwandtschaft des betreffenden Körpers zum Sauerstoff der atmosphärischen Luft, theils aber auch, und zwar in den meisten Fällen auf der durch die äusserst poröse Beschaffenheit der Materie bedingten Absorption von Luft und Feuchtigkeit und der in Folge davon frei werdenden Wärme. Im allgemeinsten Sinne des Wortes hat man sich jedoch unter einem Pyrophor einen jeden, an der Luft sich von selbst entzündenden Körper zu denken, ohne Rücksicht auf seinen Aggregatzustand.

Es sind hiernach folgende Körper als Pyrophore zu betrachten: Phopshor, Holzkohle im äusserst fein vertheilten Zustande; Kohlenkalium, ein schwarzer, kohliger Körper, welcher bei der Destillation des nach dem Brunner'schen Verfahren dargestellten Kaliums erhalten wird, und mit Wasser schwach befeuchtet, sich entzündet und brennt; Schwefelkalium, erhalten durch Glühen von schwefelsaurem Kali mit ungefähr 50 Procent Lampenruss; Stickstoffkalium, welches mit rother Flamme zu Kali verbrennt, indem Stickstoff frei wird; Wasserstoffkalium, welches nach Gay-Lussac und Thénard entsteht, wenn man Kalium in reinem Wasserstoffgase nicht bis zum völligen Glühen erhitzt; Stickstoffnatrium; Schwefellithium, erhalten durch Glühen von schwefelsaurem Lithion mit überschüssiger Kohle; der sogenannte Alaunpyrophor[1]); Homberg's Pyrophor[2]); Zirkonium, welches, nach Berzelius, auf die Art dargestellt ist, dass man zerriebenes und vollkommen ausgetrocknetes Fluorzirconiumkalium mit Kalium in einer Röhre von Glas oder Eisen erhitzt, und die erkaltete Masse in Wasser wirft; das so erhaltene schwarze Pulver ist in einem solchen Grade porös, dass es sich, wenn es im luftleeren Raum geglüht ist, nach dem Erkalten durch Absorption von Luft entzünden kann; Manganoxydul, durch Reduction mittelst Wasserstoffgases bei möglichst niedriger Temperatur dargestellt, absorbirt den atmosphärischen Sauerstoff so begierig, das es sich bisweilen von selbst entzündet; Eisen im höchst fein vertheilten Zustande, wie es durch Reduction des Eisenoxyds mit Wasserstoffgas bei möglichst niedriger Temperatur erhalten wird; Kohleneisen, $Fe\,C_2$, dargestellt durch Glühen von Ammoniumeisencyanür, entzündet sich augenblicklich an der Luft, und verbrennt wie Zündschwamm; Kobalt im feinvertheilten Zustande, wie man es durch Glühen von Kobaltoxydul im Wasserstoffgasstrome erhält; Uranoxydul, durch Reduction der oxalsauren Uranoxyduls mittelst Wasserstoffgases erhalten; Phosphorwasserstoff, $H_2\,Ph$, — nach Thénard verdankt der gasförmige Phosphorwasserstoff, $H_3\,Ph$, seine Selbstentzündlichkeit nur einer geringen Beimengung des flüssigen; — Kakodyl und Kakodyloxyd.

Böttger[3]) giebt folgende Vorschriften zu einer Reihe leicht darstellbarer Pyrophore: Citronensaures Bleioxyd; erhitzt man Citronensäure, welche durch längeres Schmelzen eines Theils ihres Krystallwassers beraubt ist, mit Bleisuperoxyd in einer Röhre, so entzündet sich nach dem Erkalten der Rückstand augenblicklich an der Luft. Citronensaures Zinkoxyd hinterlässt beim Glühen ein schwarzes

---

[1]) Siehe Bd. I, S. 173. — [2]) Bd. III, S. 910. — [3]) Journ. f. pr. Chemie. Bd. VIII, S. 477. Annal. d. Chemie u. Pharm. Bd. XX, S. 191, Bd. XXXIV, S. 87.

Pulver, welches sich zwar nicht von selbst entzündet, aber durch brennenden Schwamm zum Verglimmen gebracht werden kann. Gallussaures Antimonoxyd, in einer Kugelröhre über einer Berzelius'schen Lampe so lange geglüht, bis die Masse keinen Dampf mehr ausstösst, hinterlässt nach dem Erkalten unter Luftabschluss eine schwärzliche Masse, welche sich bei mittlerer Temperatur an der Luft fast augenblicklich entzündet und verbrennt. Gallussaures Bleioxyd hinterlässt beim Glühen unter Luftabschluss eine grösstentheils aus Kohle und fein zertheiltem Blei bestehende Masse, welche sich nach dem Erkalten ungemein leicht an der Luft entzündet. Die Einwirkung der trockenen Gallussäure auf Bleisuperoxyd ist ausserordentlich energisch; reibt man z. B. 1 Theil der Säure mit 6 Theilen Bleihyperoxyd zusammen, so erfolgt sehr rasch unter dem heftigsten Funkensprühen, die gegenseitige Zersetzung in Kohle und fein zertheiltes Blei. Gerbsäure wirkt nicht ganz so energisch, wie Gallussäure. Traubensaures Bleioxyd hinterlässt beim Glühen eine zusammenhängende, grauschwarze Masse, welche sich augenblicklich an der Luft entzündet. Reibt man 1 Theil krystallisirte Traubensäure mit 8 Theilen Bleisuperoxyd zusammen, so erfolgt rasch ein sehr heftiges Erglühen der Masse. Weinsteinsaures Bleioxyd; glüht man ein Gemenge von Weinsteinsäure mit Bleisuperoxyd oder reines weinsteinsaures Bleioxyd in einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre, bis das Gemenge nicht mehr mit Flamme brennt, und verschliesst die Oeffnung luftdicht, so erhält man einen ausgezeichneten Pyrophor. Jedes kleinste Theilchen entzündet sich unmittelbar in Berührung mit der Luft, selbst bei einer Temperatur von mehreren Graden unter 0° C. Statt des Bleihyperoxyds kann man auch, obwohl mit minder gutem Erfolg, Bleiglätte, Mennige und Bleiweiss anwenden. Gleiche Theile gepulverte Bleiglätte und Weinsteinsäure geben einen bei 20° R. sich entzündenden Pyrophor. 3 Theile Mennige und 1 Theil Weinsteinsäure hinterlassen einen Glührückstand, welcher sich ebenfalls an der Luft bald entzündet. Ebenso erhält man einen guten Pyrophor aus 2 Theilen Bleiweiss und 1 Theil Weinsteinsäure. Weinsteinsaures Eisenoxydul, durch Digeriren einer concentrirten Lösung von Weinsteinsäure mit präparirten Eisenfeilspänen dargestellt, entzündet sich nach dem Glühen und Erkalten in einer verschlossenen Röhre augenblicklich an der Luft und verglüht zu Eisenoxyd. Weinsteinsaures Kadmiumoxyd entzündet sich nach dem Glühen nicht von selbst an der Luft, lässt sich aber durch glimmenden Zunder sehr leicht entzünden und verbrennt zu Kadmiumoxyd. Weinsteinsaurer Kalk zeigt nach dem Glühen ebenfalls pyrophorische Eigenschaften. Weinsteinsaures Kupferoxyd verhält sich wie das weinsteinsaure Kadmiumoxyd. Weinsteinsaures Manganoxydul entzündet sich nach dem Glühen und Erkalten nach einiger Zeit; indessen ist diese Erscheinung kaum bemerkbar, da die Masse beim Erglühen sich scheinbar von innen nach aussen zu etwas aufbläht, und in Folge der Bildung von Manganoxyduloxyd eine mehr braune Farbe annimmt. Weinsteinsaures Zinkoxyd, wie weinsteinsaures Kadmiumoxyd; ebenso verhält sich auch weinsteinsaures Zinnoxydul.

Ferner erhält man gute Pyrophore durch Glühen von 1 Theil Zucker mit 2 Theilen Bleihyperoxyd, sowie von 1 Theil Zucker und 2 Theilen Mennige.

Nach Serullas erhält man einen sehr guten Pyrophor durch Glü-

hen eines Gemenges von 40 Theilen Brechweinstein mit 1 Theil Kienruss; doch muss man denselben mit grosser Vorsicht handhaben, da die geglühte Masse, wenn dieselbe zum Erkalten in einem hessischen Tiegel mit Sand bedeckt ist, noch nach mehreren Stunden, beim Durchstossen der Sanddecke, zuweilen sehr heftig explodirt (Elsner). *Gr.*

Pyrophosphorsäure s. **Phosphorsäure.**

Pyrophyllit (aus πῦρ, Feuer, und φύλλον, Blatt, in Bezug auf sein Anschwellen und Aufblättern im Feuer) ist ein zu den wasserhaltigen Thonerde-Silicaten gehöriges Mineral, welches früher mit Talk verwechselt wurde. Die bisher mit demselben angestellten Analysen haben folgende Resultate gegeben.

	1.	2.	3.	4.
Kieselerde . . .	59,79	66,14	67,77	65,61
Thonerde	29,46	25,87	25,17	26,09
Eisenoxyd . . .	1,80	—	0,82	0,70
Manganoxydul .	—	—	0,50	0,09
Talkerde	4,00	1,49	0,26	0,09
Kalkerde	—	0,39	0,66	0,69
Wasser	5,62	5,59	5,82	7,08
	100,67	99,48	101,00	100,35

(1) Pyrophyllit vom Ural, nach Hermann; (2) Pyrophyllit von Spaa, nach Rammelsberg; (3) und (4) Pyrophyllit von einem Quarzgange der Grube Westana in Schonen, nach Berlin. Zunächst geht aus diesen Analysen hervor, dass der Pyrophyllit vom Ural schwerlich mit den Pyrophylliten von Spaa und Westana identisch seyn kann, denn die entsprechenden Sauerstoffverhältnisse der Analysen (1) und (2) sind:

$$\begin{array}{lcccc} & SiO_3 & Al_2O_3 & RO & \dot{H}O \\ (1) = & 31,07 : & 14,29 : & 1,60 : & 5,00 \\ (2) = & 34,36 : & 12,08 : & 0,69 : & 4,99 \end{array}$$

Bei der Analyse (1) wurde der Sauerstoff des Eisenoxyds zu dem der Thonerde gerechnet, allein es ist viel wahrscheinlicher, dass der Pyrophyllit kein Eisenoxyd, sondern Eisenoxydul enthält, einestheils weil derselbe grün (apfel- oder spargelgrün) gefärbt ist, und anderntheils, weil die in ihm auftretende Menge der Basen R ohnehin nur gering ist. Unter diesen Umständen verändert sich jenes Sauerstoffverhältniss zu:

$$(1) = 31,07 : 13,75 : 1,96 : 5,00$$

und im Sinne des polymeren Isomorphismus, $3\,\dot{H}O = 1\,RO$ gesetzt,

$$\begin{array}{lccc} & SiO_3 & Al_2O_3 & (RO) \\ = & 31,07 : & 13,75 : & 3,63 \\ \text{annähernd} = & 31,07 : & 12,43 : & 3,11\ (= 10 : 4 : 1) \end{array}$$

entsprechend der Atom-Proportion

$$SiO_3 : Al_2O_3 : (RO) = 10 : 4 : 3$$

und dem Formel-Schema:

$$4(Al_2O_3 . 2SiO_3) + 3(\dot{R}O) . 2SiO_3 \ldots . (I)$$

d. h. der Pyrophyllit vom Ural wäre zu betrachten als bestehend aus 4 Atomen eines Zweidrittel-Silicates von Thonerde und 1 Atom eines Zweidrittel-Silicates von (RO).

Die anderen beiden Pyrophyllite unterscheiden sich von dem uralischen durch einen grösseren Kieselerde- und geringeren Basengehalt, was natürlich zu einer anderen Formel führen muss. Betrachtet man das der Rammelsberg'schen Analyse entsprechende Sauerstoff-Verhältniss (2) im Sinne des polymeren Isomorphismus, so ergiebt sich dasselbe:

$$\begin{array}{rccccc} & SiO_3 & & Al_2O_3 & & (RO) \\ = & 34,36 & : & 12,08 & : & 2,37 \\ \text{annähernd} = & 34,36 & : & 12,50 & : & 2,08\ (= 11 : 4 : {}^2/_3) \end{array}$$

entsprechend der Atom-Proportion

$$SiO_3 : Al_2O_3 : (RO) = 11 : 4 : 2$$

und dem Formel-Schema:

$$4(Al_2O_3 \,.\, 2SiO_3) + 2(RO) \,.\, 3SiO_3 \;.\;.\;.\;.\; (II).$$

Bei den Formeln, welche die ältere Theorie für den Pyrophyllit aufzustellen versucht hat, wird auf die Basen RO gar keine Rücksicht genommen, sondern der Pyrophyllit als ein reines wasserhaltiges Thonerdesilikat betrachtet. Derselbe bildet blättrige Massen von radicalstenglig-blättriger Structur vom Ansehen und der Härte des Talkes.
Th. S.

Pyrophysalit s. Topas.

Pyropin. So bezeichnet R. D. Thomson eine röthliche, in dem hohlen Theil eines Elephantenzahns gefundene Substanz, von zäher oder im reinen Zustande von brüchiger Beschaffenheit; sie enthält in 100 Thln. 53,4 Kohlenstoff, 7,6 Wasserstoff, 14,5 Stickstoff und vielleicht etwas Schwefel; beim Verbrennen hinterlässt sie 0,52 Proc. einer röthlichen Asche, weshalb Liebig vermuthet, dass diese Substanz verändertes Blut sey. Die trockene Substanz sieht in Stücken roth, gepulvert braun aus; sie hat Aehnlichkeit mit Leim, löst sich aber nicht in Wasser, auch nicht beim Sieden, ein kleiner Theil wird von siedendem Alkohol gelöst, scheidet sich aber beim Erkalten wieder in rostfarbenen Flocken ab. Sie löst sich äusserst schwierig in Kalilauge.
Fe.

Pyropimarsäure, Pyropimarinsäure s. Pimarsäure.

Pyroretin i. e. Brandharz, s. Brenzöl.

Pyrorthit, ein orthitartiges Mineral von Kårarfvet bei Fahlun, welches, nach Berzelius, nur ein mit Kohle (Bitumen) und vielleicht noch anderen Substanzen verunreinigter Orthit (s. d.) seyn dürfte. Durch erstere Beimengung erhält derselbe die Eigenschaft bei höherer Temperatur zu brennen (verglimmen). *Th. S.*

Pyrosäuren s. Pyrogene.

Pyrosiderit s. Goethit u. Brauneisenstein.

Pyrosklerit (von πῦρ, Feuer, und σκληρός, hart, weil derselbe durch Glühen sehr beträchtlich härter wird) hat v. Kobell ein serpentinähnliches Mineral von der Insel Elba genannt, das nach ihm zusammengesetzt ist, aus:

Kieselerde . .	37,03
Thonerde . .	13,50
Chromoxyd . .	1,43
Eisenoxydul . .	3,52
Talkerde . . .	31,62
Wasser . . .	11,00
	98,10

entsprechend einem Sauerstoff-Verhältniss

$$\begin{array}{cccc} SiO_3 & R_2O_3 & RO & \overline{H}O \\ = 19,23 : & 6,74 : & 13,43 : & 9,78 \end{array}$$

welches nach den Principien des polymeren Isomorphismus

$$\begin{array}{cc} [SiO_3] & (RO) \\ = 23,72 : & 16,69 \ldots\ldots\ldots\ldots (I) \end{array}$$

annähernd = 24,00 : 16,00 (= 3 : 2)

und daher der Atom-Proportion $[SiO_3] : (RO) = 1 : 2$, also dem Formel-Schema

$$2(RO) . [SiO_3]$$

entspricht. Von dem Formel-Schema des Serpentin (s. d.) weicht dasselbe nur darin ab, dass 2(RO) anstatt 3(RO) auftritt. Der grüne, serpentinähnliche Pyrosklerit bildet kleine krystallinische Partien, welche porphyrartig in einer weissen — anscheinend amorphen, aber eigentlich mikrokrystallinischen — Grundmasse eingewachsen sind, die v. Kobell mit dem Namen Chonikrit belegt und folgendermaassen zusammengesetzt gefunden hat:

Kieselsäure . .	35,69
Thonerde. . .	17,12
Eisenoxydul . .	1,46
Talkerde . . .	22,50
Kalkerde . . .	12,60
Wasser . . .	9,00
	98,37

entsprechend dem Sauerstoff-Verhältniss

$$\begin{array}{cccc} SiO_3 & Al_2O_3 & RO & \overline{H}O \\ = 18,53 : & 8,01 : & 12,92 : & 8,00 \end{array}$$

$$\begin{array}{cc} [SiO_3] & (RO) \\ = 23,87 : & 15,59 \ldots\ldots\ldots (II) \end{array}$$

annähernd = 24,00 : 16,00 (= 3 : 2)

und folglich ebenfalls der Atom-Proportion $[SiO_3] : (RO) = 1 : 2$ und dem Formel-Schema

$$2(RO) . [SiO_3]$$

entsprechend. Hiernach sind Pyrosklerit und Chonikrit chemisch hauptsächlich nur dadurch verschieden, dass das Formelglied 2(RO) bei ersterem aus MgO, FeO und $\overline{H}O$, bei letzterem dagegen aus MgO, CaO, FeO und $\overline{H}O$ besteht. Die Anwesenheit der Kalkerde im Chonikrit scheint die Hauptursache von der Verschiedenheit zu seyn, welche in dem krystallinischen Habitus beider Mineralien stattfindet. Das porphyrartige Gemenge derselben tritt in Gestalt gangförmiger Massen im Serpentin auf. Daher schreibt sich wohl die chemische Verwandtschaft beider Species mit Serpentin. *Th. S.*

Pyrostearin s. Brenzöl, Bd. I, S. 954.

Pyrothonid, von πῦρ, Feuer, und ὀθόνη, Leinwand, Tuch, ist der Name eines brenzlichen Products, welches durch theilweise Verbrennung von Leinwand oder überhaupt von Pflanzenfaser erhalten wird. Nach Herberger bereitet man dasselbe dadurch, dass man Leinwand in einem Kessel verbrennt, den man zur Abkühlung in Wasser gestellt hat. Der glimmenden Masse wird nach und nach so viel Leinwand hinzugefügt, bis alles verbraucht ist. Sie erscheint nun schmierig. Man zieht sie mit Wasser aus, filtrirt und dampft zum Extract ab. Dieses ist braun, riecht und schmeckt eigenthümlich brenzlich.

Die arzneiliche Wirksamkeit bei gewissen syphilitischen Affectionen verdankt das Pyrothonid einem Gehalt an saurem Brandharz und brenzlichem Oele. *Wp.*

Pyroxanthin, syn. mit Eblanin.

Pyroxen s. Augit.

Pyroxylin, Pyroxyl, — Schiessbaumwolle, Schiessfaser, Schiesspapier, Balistoxyd, salpetrigsaure Lignia oder Ligninoxyd[1]) — heisst das Product der Einwirkung von Salpetersäure auf Cellulose, besonders auf Baumwolle, ein Körper, als dessen Entdecker Schönbein angesehen werden darf, der im Anfang des Jahres 1846 zuerst auf die merkwürdige explosive Eigenschaft dieses Productes aufmerksam machte, und zeigte, dass seine Wirkungen der des Schiesspulvers ähnlich seyen, während der neue Körper vor diesem den Vorzug habe, dass er ohne Rauch und ohne Rückstand verbrenne.

Braconnot hatte schon 1833 durch Einwirkung von Salpetersäure auf Stärkemehl einen ziemlich leicht brennbaren Körper, das Xyloïdin, dargestellt; Pelouze hatte 1838 dieses Product untersucht, und ähnliche durch Behandlung von Papier, Leinfaser, Baumwollengewebe u. s. w. dargestellt, welche er für identisch mit dem Xyloïdin hielt, und auf deren Anwendung in der Feuerwerkerei er aufmerksam machte.

Schönbein hatte seine Schiessbaumwolle bei der Untersuchung über das Verhalten eines Gemenges von Schwefelsäure mit Salpetersäure gegen organische Körper gefunden. Sobald durch Zeitungsartikel die Kunde von dem neu entdeckten Product und seinen merkwürdigen Eigenschaften in das Publicum gelangte, kam Böttger schnell (August 1846), wie es scheint, auf das gleiche Verfahren zur Darstellung von Schiessbaumwolle wie Schönbein, auf das ihn auch seine vielfachen Versuche über die Einwirkung der Salpetersäure auf orga-

---

[1]) Literatur: Die wichtigsten Artikel unter den vielen über diese Substanz seiner Zeit veröffentlichten finden sich: Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. LXII, S. 233; Bd. LXIV, S. 391; Bd. LXX, S. 360; — Journ. für prakt. Chem. Bd. XL, S. 193, S. 210, S. 257, S. 262, S. 284, S. 413; Bd. XLI, S. 201, S. 208; Bd. XLIII, S. 242; Bd. LVIII, S. 15; Bd. LIX, S. 141; Bd. LX, S. 186. — Pharmac. Centralbl. 1846, S. 959; 1847, S. 63, S. 690; 1849, S. 413, S. 445, S. 797; 1852, S. 96, u. S. 823. — Jahresbericht von Liebig u. Kopp 1847, S. 1128; 1849, S. 470; 1852, S. 658. — Compt. rend. de l'acad. T. XXIII, p. 1096, p. 1100, p. 1157; T. XXIV, p. 2, p. 19, p. 85, p. 205, p. 390 et 392; T. XXVIII, p. 105, p. 110, p. 144, p. 146, p. 269, p. 343; T. XXXV, p. 473; T. XXXVII, p. 134. — Annal. de chim. et de phys. [3] T. XXXVII, p. 207. Ausserdem sind viele Artikel in dem polytechnischen Journal von Dingler, Jahrgänge 1847, 1848, 1849, 1850, 1852 u. 1853; und in denselben Jahrgängen des polytechnischen Centralblatts von Hülsse u. Stöckhardt.

nische Stoffe geführt hatten; Schönbein und Böttger vereinigten sich nun, um die praktischen Vortheile des neuen Körpers weiter zu verfolgen. Die naheliegende Vermuthung, dass die Schiessbaumwolle Schönbein's ein Product der Einwirkung von Salpetersäure sey, wurde zuerst durch Otto bewiesen, dem es (October 1846) gelang, ein dem Schönbein'-schen wahrscheinlich gleiches Präparat zu erhalten, indem er Baumwolle eine kurze Zeit in eine ganz concentrirte Salpetersäure von 1,52 tauchte. Knop fand bald darauf, und unabhängig von ihm Karmarsch und Heeren, dass man statt Salpetersäure, ein Gemenge von Salpetersäure mit concentrirter Schwefelsäure anwenden könne, und es zeigte sich, dass dieses Gemenge wesentliche Vortheile vor der reinen Salpetersäure biete, indem bei Gegenwart von Schwefelsäure auch eine verdünntere Salpetersäure von 1,45 statt der concentrirtesten von 1,52 Dichtigkeit angewendet werden kann; die Schwefelsäure wirkt weiter günstig durch Absorption der Untersalpetersäure; das Gemenge zerstört die Baumwolle nicht so leicht wie die reine Salpetersäure, das Resultat ist daher viel sicherer, als bei Anwendung dieser, besonders im concentrirtesten Zustande, und das Gemenge ist überdies bedeutend wohlfeiler als diese. Später wurde dann noch gezeigt, dass man statt der Säure selbst, ein Gemenge von salpetersaurem Kali oder Natron mit überschüssiger Schwefelsäure anwenden könne, und dass auch andere Arten der Cellulose, wie Papier oder Papiermasse, Leinfaser, Stroh, Holz u. s. w., dieselbe Umänderung erleiden wie Baumwolle. Pelouze schlug nun, weil demnach der Name Schiessbaumwolle nicht allgemein genug ist, den Namen Pyroxylin oder Pyroxyl vor (von πῦρ Feuer, und ξύλον Holz).

Wenige Entdeckungen der neueren Zeit haben beim Bekanntwerden ein so allgemeines Aufsehen erregt, wie die des Pyroxylins; Chemiker und Laien haben sich mit seiner Darstellung beschäftigt, und mit demselben mannigfache Versuche angestellt; dennoch ist nicht einmal die Zusammensetzung, noch sind die Eigenschaften dieses Körpers mit Sicherheit bekannt, was unzweifelhaft seinen Grund darin hat, dass es schwierig ist, ein ganz reines Präparat darzustellen, welches frei von Cellulose wie andererseits von Zersetzungsproducten ist; es bilden sich wahrscheinlich selbst unter sehr ähnlichen Umständen verschiedene Producte, und zum Theil mag auch beim Trocknen der Masse eine Zersetzung derselben beginnen. Nur so ist es erklärlich, dass die genauesten Untersuchungen so abweichende Resultate hinsichtlich der Elementar-Zusammensetzung wie in Betreff der Eigenschaften des Pyroxylins gegeben haben. So viel geht jedoch aus den Analysen desselben hervor, dass es sich bildet aus den Elementen der Cellulose ($C_{12}H_{10}O_{10}$ nach Payen) und den Elementen der Salpetersäure, unter Abscheidung der Elemente des Wassers.

Die nachbenannten Chemiker geben die empirische Zusammensetzung der Schiessbaumwolle, wie folgt, an.

Teschemacher und Porret:

$$C_{12}H_8O_{28}N_4 = C_{12}H_8O_8 + 4NO_5.$$

van Kerkhoff und Reutter:

$$C_{24}H_{13}O_{43}N_6 = C_{24}H_{13}O_{13} + 6NO_5.$$

Walter Crum:

$$C_{12}H_7O_{22}N_3 = C_{12}H_7O_7 + 3NO_5.$$

Peligot:

$$C_{12}H_9\,O_{24}N_3 = C_{12}H_9\,O_9 + 3NO_5.$$

Florès Domonte und Ménard:

$$C_{12}H_9\,O_{24}N_3 = C_{12}H_9\,O_9 + 3NO_5$$ Der in Weingeist haltendem Aether lösliche Theil des Pyroxylins.

$$C_{24}H_{16}O_{41}N_5 = C_{24}H_{16}O_{16} + 5NO_5$$ Der in Aetherweingeist unlösliche Theil des Pyroxylins.

Schmidt und Hecker:

$$C_{24}H_{15}O_{40}N_5 = C_{24}H_{15}O_{15} + 5NO_5.$$

Pelouze:

$$C_{24}H_{17}O_{42}N_5 = C_{24}H_{17}O_{17} + 5NO_5.$$

Roser und Krauss:

$$C_{12}H_{10}O_{20}N_2 = C_{12}H_{10}O_{10} + 2NO_5.$$

Diese letztere Analyse war mit Schiessbaumwolle angestellt, welche nur an der Luft abgetrocknet war, sie verlor in der Wärme Feuchtigkeit, daher steht das Ergebniss dieses Versuchs auch nicht mit den übrigen in Widerspruch, aus welchen allen hervorgeht, dass, indem Cellulose sich mit den Elementen der Salpetersäure vereinigte, sich Pyroxylin und Wasser und nur diese beiden Producte bildeten. Ob dieses Wasser allein aus den Elementen der Cellulose abgeschieden ist, oder ob es sich aus dem Wasserstoff der Cellulose und dem Sauerstoff der Salpetersäure gebildet hat, darüber sind die Versuche nicht entscheidend; im ersteren Fall wäre das Pyroxylin Salpetersäure, verbunden mit der organischen Substanz $C_{12}H_{10-x}O_{10-x}$; im letzten Fall wäre es eine Nitroverbindung der Cellulose $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_{10-x}\\ xNO_4\end{matrix}\right\}O_{10}$ $+ xHO$. Dass das Pyroxylin eine Sauerstoffverbindung des Stickstoffs enthält, ist nicht zu bezweifeln, dafür spricht sein Verhalten gegen Eisenvitriol (Cottereau). W. Crum nimmt es für eine Verbindung, welche nur Salpetersäure (NO_5) enthält, und nicht Untersalpetersäure (NO_4), weil es sich bei Zerlegung über Quecksilber mit concentrirter Schwefelsäure genau verhält wie die salpetersauren Salze, indem aller Stickstoff sich als Stickoxyd entwickelt. Béchamp ist nach dem Verhalten des Pyroxylin gegen Ammoniak (s. unten Zersetzungsproducte, S. 731) geneigt, anzunehmen, dass es den grösseren Theil des Stickstoffs als Untersalpetersäure, einen kleineren Theil als Salpetersäure enthalte, dass seine rationelle Formel $C_{24}\left\{\begin{matrix}H_{17}\\ 4NO_4\end{matrix}\right\}O_{21} + NO_5$ sey, d. i. salpetersaure Nitrocellulose. Der Umstand, dass Eisenchlorür das Pyroxylin wieder in Cellulose zurückführt (Béchamp), spricht mehr dafür, dass das Pyroxylin den Stickstoff als Salpetersäure enthält. Die von Porret angegebene Formel, nach welcher das Pyroxylin salpetrigsaures Ligninoxyd oder Lignia, eine sehr problematische Base, seyn soll, entbehrt durchaus aller und jeder Begründung.

Von Aufstellung einer rationellen Formel für dieses merkwürdige Product kann um so weniger die Rede seyn, da schon die Angaben über seine empirische Zusammensetzung so sehr von einander abweichen; aus den vorstehend mitgetheilten Analysen scheint hervorzugehen, dass es mehrere ähnliche Verbindungen zwischen Salpetersäure und Cellulose giebt, vielleicht zwei, vielleicht drei oder vier; dass es zwei solcher Verbindungen giebt, $C_{12}H_8O_8 + 2NO_5$ und $C_{12}H_7O_7 + 3NO_5$, kann kaum bezweifelt werden; die Verbindung $C_{24}H_{15}O_{15} + 5NO_5$

ist dann vielleicht nur als die Vereinigung der beiden ersten anzusehen; sie nimmt zuweilen HO oder $2HO$ vielleicht nur als hygroskopisches Wasser auf. Ob die Verbindung, welche Teschemacher und Porret angeben, $C_{12}H_8O_8 + 4NO_5$, wirklich existirt, ist zweifelhaft, da sie von keinem anderen Chemiker erhalten werden konnte.

Ausser den angeführten Formeln, welche, wie gezeigt ist, darin übereinstimmen, dass im Pyroxylin die Elemente der Cellulose und der Salpetersäure minus xHO enthalten seyen, sind zwei andere wesentlich abweichende Formeln für diese Substanz gegeben; Schönbein und Böttger stellen die Formel $C_9H_6N_4O_{13}$ auf, Ransome giebt dem Präparat die Formel $C_{12}H_8N_2O_{20}$. Wäre die Formel von Schönbein und Böttger richtig, so müsste die Cellulose durch die Einwirkung der Salpetersäure eine tiefer gehende Zersetzung erlitten haben, es müsste ein Theil Kohlenstoff und Wasserstoff der Baumwolle verbrannt seyn, was allen Erfahrungen widerspricht. Nach Ransome's Formel müsste die Zellensubstanz Wasserstoff verloren, und es müsste sich salpetrige Säure gebildet haben, was aber nicht angegeben wird.

Zur Darstellung des Pyroxylins kann irgend eine Zellensubstanz verwendet werden, Holz, Papier oder Papiermasse, Leinenfaser, Baumwolle, Leinen- oder Baumwollengewebe. Die unreinere und dichtere Holzfaser giebt jedenfalls wegen der fremdartigen Beimengungen ein ungleichmässiges und unreines Product. Am besten wird wohl reine gekrempelte Baumwolle verwendet, oder unter Umständen auch reine Papiermasse, das sogenannte Ganzzeug, oder auch Baumwollengewebe. Die Behandlung ist in allen Fällen der Hauptsache nach die gleiche.

Um aus der Zellensubstanz, und namentlich auch aus Baumwolle ein reines Product zu erhalten, ist es wesentlich nothwendig, diese vor dem Eintauchen in die Säure vollkommen zu reinigen; sie muss wenigstens durch Waschen mit einer warmen verdünnten Lösung von kohlensaurem Alkali von allem Fett befreit werden, weil die gewöhnliche Baumwolle des Handels ungewaschen sich nicht gleichmässig befeuchtet. Nach dem Abwaschen mit alkalischem Wasser muss man, um ein ganz reines Präparat zu erhalten, die Baumwolle noch mit verdünnter Säure auswaschen, dann trocknen, und mit Alkohol und Aether behandeln. Für ein gewöhnliches Präparat genügt das Auswaschen mit alkalischem Wasser.

Die anzuwendende Salpetersäure darf nicht zu viel Untersalpetersäure enthalten, da diese die Cellulose zerstört, und ein weniger kräftiges Pyroxylin giebt, welches sich jedoch leicht in Aether löst (Payen).

Die Salpetersäure von 1,45 bis 1,52 Dichtigkeit wird mit concentrirter Schwefelsäure gemengt, das Verhältniss der beiden Säuren wird sehr verschieden angegeben. Gewöhnlich wird, um ein sehr explosives Präparat zu erhalten, auf 1 Thl. Salpetersäure von 1,5 specif. Gewicht 1 Thl. concentrirte Schwefelsäure genommen; W. Crum nimmt zu 3 Vol. Salpetersäure von 1,517 specif. Gewicht 1 Vol. Schwefelsäure von 1,84, das ist 5 Gewichtstheile Salpetersäure auf 2 Gewichtstheile Schwefelsäure.

Bei Anwendung von Salpetersäure von 1,45 bis 1,48 specif. Gewicht ist es gut, auf 1 Gewichtstheil derselben 2 bis 3 Gewichtstheile concentrirter Schwefelsäure zu nehmen; nach dem auf Schönbein's Namen in England genommenen Patent sind mit 1 Vol. Salpetersäure

von 1,45 bis 1,50 specif. Gewicht 3 Vol. Schwefelsäure von 1,85 zu mischen.

Man bringt das Säuregemenge in ein Porcellan- oder Glasgefäss, oder in ein emaillirtes eisernes Geschirr, und trägt die Baumwolle ein (auf 20 bis 30 Thle. Säure 1 Thl. Baumwolle), taucht sie aber mittelst eines Glasstabes oder Porcellanspatels sogleich unter, so dass die Säure alle Baumwolle vollständig bedeckt; denn falls einzelne Fäden daraus hervorragen, findet leicht eine lebhafte Zersetzung derselben statt, es entwickelt sich unter starker Erhitzung der Masse reichlich salpetrige Säure, und bei Anwendung von starker und warmer Säure kann die Erwärmung sich selbst bis zur Entzündung steigern; man hat daher, sobald die Entwickelung von salpetriger Säure beginnt, kalte Säure nachzugiessen, oder die Masse sogleich in viel Wasser zu bringen.

Die Baumwolle braucht nur kurze Zeit in dem Säuregemenge eingetaucht zu bleiben; die Dauer wird jedoch sehr verschieden angegeben; bei starker Säure genügt ein Eintauchen von 1 bis 2 Minuten, ohne dass ein längeres Eintauchen von 10 bis 20 Minuten schadet. Mann lässt zur Darstellung der in Aether löslichen Baumwolle dieselbe bei $+ 5^0$ bis 8^0 C. sogar 24 Stunden in seiner verdünnteren Säure (s. weiter unten) eingetaucht.

Nachdem die Säure die nöthige Zeit eingewirkt hat, wird das Pyroxylin, damit es sich nicht erhitzt, sogleich in eine grosse Menge kalten Wassers gebracht, und hierin, ohne es zusammenzudrücken, abgewaschen; durch Abgiessen des sauren Wassers und Aufgiessen von frischem Wasser entfernt man alle anhängende Säure; es ist zweckmässig, zuletzt dem Waschwasser etwas Soda oder Pottasche bis zur alkalischen Reaction zuzusetzen, und endlich mit reinem Wasser abzuwaschen.

Bei Darstellung grösserer Mengen von Schiessfaser kann man die Baumwolle, wenn sie aus der Säure genommen wird, auspressen, um den grössten Theil der Säure wieder zu gewinnen; hierzu lassen sich Pressen von Gusseisen anwenden, oder Presskasten, welche mit Bleiplatten ausgelegt sind; die concentrirte Säure greift nämlich Eisen und Blei nicht merkbar an. Die abgepresste Säure lässt sich, mit einem neuen Säuregemenge versetzt, wiederholt zur Behandlung von Baumwolle verwenden; nach mehrmaligem Gebrauch wird sie aber zu verdünnt, und dann kann sie, in Schwefelsäurekammern gebracht, hier noch benutzt werden.

Das gewöhnliche, mit stärkerer Säure bei mittlerer Temperatur dargestellte Pyroxylin ist wenig löslich in Aether; um ein lösliches Product zu erhalten, empfiehlt Mann ein Gemenge von 13 Thln. Schwefelsäure von 1,632 specif. Gewicht mit 12 Thln. Salpetersäure von 1,51 bis 1,52. Oder er nimmt ein Gemenge von 46 Thln. Schwefelsäure von 1,75 mit 12 Thln. Salpetersäure von 1,51; er bringt in jedes dieser Gemenge 1 Thl. Baumwolle, und lässt diese bei einer Temperatur von $+ 5^0$ bis 8^0 C. in einem bedeckten Glase 24 Stunden stehen. Vortheilhaft in Hinsicht des Preises ist es keinenfalls, eine so sehr starke Salpetersäure und verdünnte Schwefelsäure anzuwenden.

Statt freier Salpetersäure lässt sich auch salpetersaures Kali oder salpetersaures Natron mit Schwefelsäure versetzt anwenden, und dieses Gemenge scheint besonders zweckmässig, wenn es sich darum handelt, ein in Aether lösliches Präparat zu erhalten. Man mengt zu dem Ende

100 Thle. Kalisalpeter im gepulverten und getrockneten Zustande mit 150 Thln. Schwefelsäure, lässt das Gemenge in einem bedeckten Gefäss etwas erkalten, und taucht dann 5 bis 6 Thle. gereinigte und getrocknete Baumwolle ein; man lässt die Säure 15 bis 20 Minuten einwirken und wäscht die Baumwolle dann aus. Mann trägt die Baumwolle in das Gemenge von 50° C., und lässt es 24 Stunden bei 28° bis 30° C. einwirken; man kann dies Säuregemenge aber auch 5 bis 6 Tage einwirken lassen, ohne das Präparat zu verschlechtern. Statt der concentrirten Schwefelsäure, des einfachen Schwefelsäurehydrats, kann man auch die gewöhnliche Schwefelsäure des Handels von 1,835 specif. Gewicht, welche ungefähr 94 Proc. Monohydrat enthält, verwenden; man nimmt auf 100 Thle. Kalisalpeter 155 Thle. Säure von der angegebenen Stärke.

Statt Kalisalpeter lässt sich Natronsalpeter verwenden; zu 1 Thl. Baumwolle werden auf 34 Thle. trockenes salpetersaures Natron 66 Thle. Schwefelsäure von 1,800 specif. Gewicht genommen, sonst verfährt man wie vorher angegeben; diese Mischung hat das Nachtheilige, dass sie bald krystallisirt; theilweise lässt sich dies vermeiden, wenn man eine verdünntere Schwefelsäure, aber in grösserer Menge nimmt.

Die vollkommen ausgewaschene Schiessbaumwolle wird getrocknet, und zwar bei möglichst niedriger Temperatur, und jedenfalls unter 50° C.; im Kleinen trocknet man sie über Schwefelsäure; im Grossen in einem warmen Luftstrom, der durch Kalk ausgetrocknet ist, und mittelst eines Ventilators durch das Pyroxylin getrieben wird.

100 Thle. Baumwolle geben nach den verschiedenen Angaben 150 bis 178 Thle. trockenes Pyroxylin.

Auch aus Stärkemehl lässt sich, wie de Vry zuerst gezeigt hat, ein explosibler Körper darstellen, der grosse Aehnlichkeit mit dem Pyroxylin haben, und selbst damit identisch seyn soll, was jedoch noch nicht bestimmt nachgewiesen ist.

Die getrocknete Stärke wird mit einem Gemenge von gleichen Volumen stärkster Salpetersäure und Schwefelsäure übergossen; sie schwillt nicht auf; nachdem die Säure eine Stunde eingewirkt hat, wird sie mit Wasser verdünnt und das Pyroxylin dann ausgewaschen (de Vry, Payen).

Cottereau löst Xyloïdin in Salpetersäure, und fällt dann durch Zusatz von Schwefelsäure. Ob dieser Niederschlag wirklich Pyroxylin ist, wurde bis jetzt nicht nachgewiesen.

Schönbein und Böttger haben ihr Verfahren noch nicht veröffentlicht, es wird zuweilen angegeben, dass es wesentlich abweiche von den bekannten Verfahrungsarten; die Methode, welche in England auf Schönbein's Namen patentirt ward, ist jedoch die beschriebene. Nur wird dort vorgeschlagen, die ausgewaschene Baumwolle mit einer Lösung von salpetersaurem Kali zu tränken, und dann zu trocknen.

Das Pyroxylin darf nicht in grösseren Massen, besonders nicht am Licht, aufbewahrt werden, da sehr leicht Zersetzung unter Explosion eintritt. Die Umstände, unter welchen diese erfolgt, sind durchaus noch nicht genau erkannt.

Das Pyroxylin aus Baumwolle dargestellt, hat äusserlich fast unverändert die Eigenschaften derselben: es ist weiss, wenn es nicht theilweise Zersetzung erlitten hat, und geruchlos, wenn es nicht freie Salpetersäure enthält oder schon verändert ist; es fühlt sich meist

etwas härter an als reine Baumwolle, und zeigt oft beim Zusammendrücken ein schwaches Knirschen. Unter dem Mikroskop mit polarisirtem Licht betrachtet, erscheinen die Fäden des Pyroxylins sehr wenig hell, und zeigen keine oder schwache Farben, während bei Baumwolle sich hier die Fäden sehr hell und mit dem schönsten Farbenspiel zeigen (Kindt). Beim Reiben wird es, besonders schwach erwärmt, stark elektrisch.

Pyroxylin ist unlöslich in Wasser, und wird auch bei längerem Aufbewahren in Wasser nicht verändert; nach dem Trocknen zeigt es alle seine früheren Eigenschaften. Es ist auch unlöslich in Alkohol und in reinem absolutem Aether (Florès Domonte); in gewöhnlichem Aether, oder in mit wenig Alkohol versetztem Aether quillt manches Pyroxylin auf, und löst sich bei Zusatz von etwas Alkohol zu einer zähen farblosen Flüssigkeit (Collodium), während vieles Pyroxylin auch in Alkohol haltendem Aether unverändert bleibt. Dieses verschiedene Verhalten zeigt, dass wir hier verschiedene Stoffe haben. Die Löslichkeit oder Unlöslichkeit des Pyroxylins in Weingeist haltendem Aether scheint von der Art der Darstellung abzuhängen, doch wird auch oft nach dem gleichen Verfahren das eine Mal ein lösliches, das andere Mal ein unlösliches Pyroxylin erhalten. Dasselbe Präparat löst sich leichter, wenn es nur zwischen Papier abgepresst und nicht ganz getrocknet ist, als wenn es, selbst an der Luft, vollständig ausgetrocknet war. Das ausgetrocknete Pyroxylin wird wieder löslicher, wenn man es mit wenig Wasser anfeuchtet und dann nur zwischen Papier auspresst. Die in Aether zu lösende Schiessbaumwolle wird meistens nach dem oben angegebenen Verfahren mittels eines Gemenges von Kalisalpeter und Schwefelsäure dargestellt; nach Béchamp wird das Product löslich, wenn man die Baumwolle in das noch heisse Gemenge von Salpeter und Säure bringt; und ein unlösliches Pyroxylin wird löslich, wenn man es nochmals mit der warmen Mengung behandelt. Nach der Angabe von Vohl bildet sich bei Einwirkung von Schwefelsäure und Salpetersäure auf Baumwolle im Anfang lösliches Pyroxylin, bei längerer Einwirkung, besonders wenn ein Ueberschuss von Schwefelsäure in dem Gemenge ist, wird es unlöslich, indem sich die einzelnen Fasern mit einem Ueberzug von einem unlöslichen Körper bedecken, welcher Ueberzug durch Alkohol entfernt werden kann, indem er sich darin direct löst, oder Weingeist aufnimmt, worauf sich jenes dann wieder in Aether löst. Wird solches unlösliches Pyroxylin längere Zeit mit Alkohol gekocht, und die Lösung abgedampft, so sollen sich krystallinische Körner abscheiden, welche bei 70° C. schmelzen, und beim Erstarren wieder fest werden; durch den Schlag oder beim Erhitzen auf 140° bis 150° C. detoniren sie. Wird die zuerst erhaltene Krystallisation nochmals in Alkohol gelöst, so erhält man beim Abdampfen keine Krystalle mehr, sondern eine harzige schmierige Masse. Beim Befeuchten mit Alkohol nehmen die Körner diesen auf, und lösen sich dann in Aether. Wird die alkoholische Lösung mit Wasser versetzt, und damit bis zum Verdampfen des Alkohols gekocht, so scheidet sich eine Substanz ab, welche nicht mehr in Alkohol löslich ist.

Die aus der ersten alkoholischen Lösung erhaltenen Krystallkörner lösen sich in kalter concentrirter Schwefelsäure, wie es scheint, ohne Zersetzung; Kalilauge löst sie unter Entwickelung von Ammoniak; wird die gelbe Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, und

dann Ammoniak zugefügt, bis das abgeschiedene Silberoxyd sich wieder gelöst hat, so wird beim Erhitzen der Flüssigkeit im Wasserbade in einem gewissen Zeitmoment die Masse schwarzbraun, und unter Aufbrausen der Lösung scheidet sich alles Silber als ein metallisch glänzender, dem Glase fest anhaftender Ueberzug ab. Da sich die Lösungen der Schiessbaumwolle und ähnlicher explosibler Substanzen in Kali ähnlich verhalten, so können sie zweckmässig zum Versilbern von Glas angewendet werden, und dieser Ueberzug hängt dem Glase fester an, als die mittelst ätherischer Oele erhaltene Versilberung (Vohl).

Nach Florès Domonte und Menard enthält das Pyroxylin zwei verschiedene Stoffe von ungleicher Zusammensetzung, von welchen der eine ($C_{12}H_9O_9 + 3NO_5$) in Aether löslich, der andere ($C_{24}H_{16}O_{16} + 5NO_5$) darin unlöslich ist. Nach Payen löst der Aether sogar zwei verschiedene Verbindungen auf. Gaudin unterscheidet dagegen wieder im Pyroxylin einen in Weingeist-Aether unlöslichen Körper, das eigentliche Pyroxylin, und eine darin lösliche Substanz, das Aetherzilin (Etherzilin), welches letztere den Hauptbestandtheil der löslichen oder sogenannten Collodiumwolle ausmacht; es entsteht besonders bei Gegenwart von salpetriger Säure, daher bei Einwirkung von Salpeter und Schwefelsäure in der Wärme; das Aetherzilin explodirt durch den Schlag, beim Erhitzen fängt es an weich zu werden und detonirt dann; es ist hygroskopisch. Tränkt man ungeleimtes Papier mit der Auflösung, so zeigt es sich nach dem Trocknen in hohem Grade elektrisch. Wird Papier mit einem Gemenge von Salpetersäure und Schwefelsäure behandelt, und dann das Aetherzilin mit Aether ausgezogen, so bleibt eine transparente feste Masse, welche im Wasser ein pergamentähnliches Ansehen bekommt (Gaudin).

Wird die ätherische Lösung des Pyroxylins auf eine Glastafel gestrichen, so bleibt nach dem Abdampfen an der Luft ein farbloses vollkommen durchsichtiges Häutchen, wenn die Salpetersäure rein war; enthielt sie salpetrige Säure, so ist das Häutchen opalisirend, oder selbst weisslich trübe und milchig (Mann).

Auch essigsaures Methyloxyd und Essigsäure lösen manches Pyroxylin (Richier); das aus Stärkemehl dargestellte Präparat ist nach de Vry und Cottereau in Essigsäure unlöslich; nach Gladstone jedoch löst es sich auch in dieser Säure.

Aceton verwandelt das Pyroxylin in eine durchsichtige Gallerte, welche bei Zusatz von Wasser zu baumwollähnlichen Flocken gerinnt.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Pyroxylin, bei der Darstellung desselben ist daher ein Ueberschuss von dieser Säure zu vermeiden. Schwefelsäure von 1,5 bis 1,7 specif. Gewicht löst das Pyroxylin bei gewöhnlicher Temperatur langsam, beim gelinden Erwärmen aber eben so rasch wie unveränderte Baumwolle; aus der farblosen Lösung entwickelt sich erst bei 100° C. Gas, namentlich Kohlensäure und Stickgas; und bei noch höherer Temperatur färbt die Säure sich braun (van Kerkhoff und Reutter).

Nach Crum entwickelt sich bei Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Pyroxylin in Berührung mit Quecksilber aller Stickstoff in Form von Stickoxyd. — Wird die Lösung von Pyroxylin in concentrirter Schwefelsäure auf 113° C. erwärmt, so entwickelt sich Untersalpetersäure (Porret).

Salpetersäure ist ohne Wirkung auf Pyroxylin, wenn man rauchende concentrirteste anwendet (Gladstone).

Wird 1 Thl. Pyroxylin mit 20 Thln. Salpetersäure von 1,45 bis 1,48 gelinde erwärmt, so löst es sich zwischen 38⁰ und 67⁰ C. ohne Gasentwickelung zu einer klaren Flüssigkeit auf; concentrirte Schwefelsäure oder Wasser fällen es daraus vollständig unverändert als einen weissen pulverigen Körper. Wird die salpetersaure Lösung auf 113⁰ C. erwärmt, so entweichen tiefrothe Dämpfe von Untersalpetersäure.

Wenn die salpetersaure Lösung des Pyroxylins vor dem Erhitzen mit einer Lösung von einfach kohlensaurem Kali nahezu gesättigt, und dann doppelt-kohlensaures Kali bis zur vollständigen Neutralisation zugesetzt wird, so bildet sich ein reichlicher graulich-weisser Niederschlag. Dieser Niederschlag ist nach Porret's vollkommen unerwiesener Angabe das kohlensaure Salz einer neuen organischen Base, die er Lignia oder Ligninoxyd nennt; Porret schliesst, dass dieser Körper basische Eigenschaften habe, er giebt aber nur an, dass die unreine Lösung dieses Körpers, welche noch doppelt-kohlensaures Kali enthält, basisch reagire (!). Derselbe Körper soll aus der schwefelsauren Lösung von Pyroxylin durch kohlensaures Alkali gefällt werden. Er löst sich in Wasser; aus dieser Lösung fällt bei Zusatz von Untersalpetersäure ein Körper nieder, der wieder Pyroxylin oder Xyloïdin seyn soll.

Kalilauge von mässiger Concentration löst das Pyroxylin schon in der Kälte, rascher bei 60⁰ C.; die Lösung wird weder durch Wasser noch durch Säuren gefällt, sie enthält salpetrigsaures und wenig kohlensaures Kali, und das Kalisalz einer organischen Säure, welche je nach Stärke der Lauge, der Dauer ihrer Einwirkung, und der dabei stattgehabten Temperatur verschieden zu seyn scheint. Bei Zusatz von Essigsäure oder Schwefelsäure zur Lösung entweicht salpetrige Säure und etwas Kohlensäure. Wird die mit Essigsäure neutralisirte Flüssigkeit mit essigsaurem Blei gefällt, so fällt ein Bleisalz nieder, dessen Säure ein Mal die Zusammensetzung der Weinsäure, ein anderes Mal die der Citronsäure oder der Fremy'schen Tartrelsäure hatte; ob die Säure mit den genannten identisch oder nur isomer ist, blieb unerwiesen. Das Filtrat von dem Bleisalz giebt auf Zusatz von basisch-essigsaurem Bleioxyd einen Niederschlag, dessen Säure die Zusammensetzung der Tartrylsäure von Fremy hat (van Kerkhoff).

Die alkalische Lösung von Pyroxylin mit salpetersaurem Silberoxyd und überschüssigem Ammoniak versetzt, giebt beim Erhitzen einen Silberspiegel. — Auch kohlensaure Alkalien sollen das Pyroxylin lösen (Gladstone).

Jod in Jodkalium gelöst giebt ein sicheres Mittel, um Schiessbaumwolle von unveränderter Baumwolle zu unterscheiden. Wird Pyroxylin mit in Jodkalium gelöstem Jod befeuchtet, und nach einiger Zeit etwas verdünnte Schwefelsäure (1 Thl. Säure auf 4 Thle. Wasser) hinzugesetzt, so wird es gelb; reine Baumwolle wird durch das gleiche Verfahren blau gefärbt (Kindt).

Ammoniak löst nach Gladstone das Pyroxylin auf.

Wird in eine Lösung von 2 Thln. Pyroxylin in 80 Thln. Aether und 30 Thln. Alkohol (von 86⁰) Ammoniak bis zur Sättigung geleitet, so wird die Lösung dünnflüssig. Mit Schwefelwasserstoff behandelt, bildet sich in der Flüssigkeit ein gelber Niederschlag, welcher vielleicht

eine Schwefelverbindung enthält. Dieser in Alkohol unlösliche Niederschlag scheint jedoch ein Gemenge zu seyn; denn Wasser löst einen Theil desselben, während ein anderer Theil ungelöst bleibt.

Wird die reine ammoniakalische Lösung in 18 bis 20 Thle. Wasser gegossen, so bildet sich ein weisser pulveriger Niederschlag, während die Lösung salpetersaures Ammoniak enthält. Die Zusammensetzung dieses Niederschlags ist $C_{24}H_{18}O_{38}N_4$ oder $C_{24}H_{18}O_{18} + 4NO_5$; er ist entstanden, indem sich die Elemente von 1 Aeq. Salpetersäure von dem Pyroxylin getrennt haben; Béchamp nimmt für die rationelle Zusammensetzung dieses Körpers, welcher bei 100° C. 1 Aeq. Wasser verliert, die Formel $C_{24}\left\{\begin{matrix}H_{17}\\4NO_4\end{matrix}\right\}O_{21} + HO$; das Pyroxylin ist nach ihm die Verbindung dieses Körpers mit Salpetersäure, und seine Formel: $C_{24}\left\{\begin{matrix}H_{17}\\4NO_4\end{matrix}\right\}O_{21} + NO_5$, nach der von Pelouze angegebenen empirischen Formel ($C_{24}H_{17}O_{42}N_5$).

Der pulverige Körper ist eine leichte, geruch- und geschmacklose Substanz, wird durch Reiben stark elektrisch, ist unlöslich in Wasser, und wird auch durch längere Berührung damit nicht verändert. Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure wird der Körper gelöst unter Entwickelung von Chlor; in concentrirter Schwefelsäure löst er sich ohne Gasentwickelung (Béchamp).

Wird das Pyroxylin einige Minuten mit concentrirtem Schwefelammonium gekocht, so nimmt es bedeutend an Gewicht ab, und hat die Eigenschaft, zu explodiren, verloren. Aehnlich zerstörend wirkt der Schwefelwasserstoff ein (Pettenkofer, Marx).

Dass Eisenvitriol in Pyroxylin die Gegenwart einer Säure des Stickstoffs anzeige, hat früher schon Cottereau angegeben. Behandelt man Pyroxylin bei 100° C. mit einer concentrirten Lösung von Eisenchlorür, so wird es unter Entwickelung von Stickoxydgas zersetzt, es schlägt sich auf der Faser Eisenoxyd nieder, welches durch Salzsäure entfernt werden kann, während, wie das mikroskopische und chemische Verhalten und die Elementaranalyse beweisen, wieder reine Cellulose zurückbleibt; es ist so Béchamp gelungen, aus der Schiessbaumwolle die Baumwolle mit ihren ursprünglichen Eigenschaften herzustellen; durch Eintauchen in Schwefelsäure und Salpetersäure kann sie wieder von Neuem in Pyroxylin verwandelt werden.

Das Pyroxylin zersetzt sich durch den Schlag oder Stoss mit harten Körpern, sowie beim Erhitzen, zuweilen aber auch schon bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur. Die Bedingungen, unter welchen diese Zersetzungen erfolgen, sind durchaus nicht genau erkannt, und die Angaben darüber sind sich oft widersprechend, was zum Theil seinen Grund wieder darin haben mag, dass die Schiessbaumwolle je nach ihrer Bereitung verschiedenartige Stoffe enthalten kann. Die mit der heftigsten Detonation erfolgenden Selbstzersetzungen des Pyroxylins bei gewöhnlicher Temperatur ohne scheinbare äussere Veranlassung machen das Präparat zu einem höchst gefährlichen Körper. Eine solche, von selbst erfolgende Explosion von 1600 Kilogrammen Schiessbaumwolle zerstörte am 17. Juli 1848 die Fabrik in Bouchet vollständig. Mauern von 1/2 und von 1 Meter Dicke wurden von oben bis unten eigentlich zerstäubt, und die schwersten Gegenstände auf weite Entfernungen fortgeschleudert. Solche furchtbar verheerende Detonatio-

nen kamen auch in anderen Fabriken, z. B. in Dartford in England, in Sachsen und anderen Orten vor, wobei oft viele Menschen getödtet wurden; ebenso explodirte die Schiessbaumwolle in einem Magazin im Holz von Vincennes, in welches Tage lang Niemand gekommen war. Bei kleineren Quantitäten erfolgt zuweilen die Selbstzersetzung des Pyroxylins langsam und ohne Detonation; unter Gasentwickelung, wobei sich der Geruch nach salpetriger Säure bemerkbar macht, verwandelt es sich oft in eine breiartige Masse; die Einwirkung von Licht scheint diese Zersetzung zu befördern. Besonders wenn zur Darstellung des Pyroxylins viel Schwefelsäure genommen war, und wenn das Präparat nicht gut ausgewaschen ist, scheint die Zersetzung leichter statt zu haben; selbst bei einem mit alkalischem Wasser ausgewaschenen Product kann die Zersetzung noch eintreten, denn die in Bouchet explodirenden 1600 Kilogr. Pyroxylin waren vollständig mit alkalischem Wasser ausgewaschen. Auch in Fässern an trockenem Orte aufbewahrte Schiessbaumwolle, vollkommen ausgewaschen, zersetzt sich nach und nach; es zeigte sich nach 3 bis 9 Monaten ein stechender Geruch nach Ameisensäure, und das Product enthielt 1,6 bis 11,5 Proc. Feuchtigkeit.

Nach Gladstone zersetzte sich ein in Aether unlösliches Pyroxylin, welches mit starker Salpetersäure von 1,52 und mit Schwefelsäure dargestellt war, und dessen Zusammensetzung $C_{24}H_{15}O_{15} + 5NO_5$ ist, nach mehreren Jahren noch nicht, während ein anderes Präparat, welches durch Auflösen der Baumwolle in Salpetersäure von 1,45, und Fällen der Lösung mit Wasser dargestellt war, und welches die Zusammensetzung $C_{24}H_{17}O_{17} + 3NO_5$ hatte, sich bald, aber ohne Explosion zersetzte, indem sich salpetrige Säure entwickelte, und eine gummiartige Masse zurückblieb.

Beim Schlagen oder Stossen mit harten Körpern detonirt die Schiessbaumwolle leicht; schlägt man Pyroxylin mit dem Hammer auf einem Amboss, so explodirt nicht die ganze Masse, sondern nur der Theil, welcher von dem Schlag getroffen wurde, ohne dass die Entzündung sich in der Regel fortpflanzt. Doch ist zuweilen auch schon eine vollständige Explosion der ganzen Masse erfolgt, so beim Besetzen von Sprenglöchern; eine Raketenfabrik in England wurde durch eine Explosion zerstört, welche durch Einschlagen von Schiessbaumwolle in Raketenhülsen veranlasst war. Leichter als bei reiner Schiessbaumwolle pflanzt sich die Entzündung fort, wenn man sie mit einer Lösung von chlorsaurem Kali oder Salpeter getränkt, oder wenn man sie mit Pulvermehl gemengt hat; Pelouze schlägt vor, solche Gemenge von Pyroxylin mit Pulver oder mit Salpeter zum Füllen der Zündhütchen für Percussionsgewehre anzuwenden; er hält es für zweckmässig, statt loser Baumwolle, Gewebe von Hanf-, Lein- oder Baumwollenfaser für diese Anwendung zur Darstellung des Pyroxylins zu nehmen; die Wirkung der Zündmasse soll jedoch unsicher seyn.

Durch Erhitzen wird die Detonation des Pyroxylins leicht bewirkt, und diese erfolgt dann mit grosser Heftigkeit, aber meistens ohne starken Knall. Die Angaben über die Temperatur, bei welcher die rasche Detonation erfolgt, sind sehr verschieden, was zum Theil in der Verschiedenheit des Präparats, zum Theil in dem schnelleren oder langsameren Erhitzen liegen mag.

In mehreren Fällen hat man die Explosion schon bei 50° C. beobachtet, in der Fabrik in Bouchet erfolgte ein Mal eine solche Explo-

sion in dem Trockenraum, dessen Temperatur 50° C. nicht überstieg; die Fabrik in Faversham wurde zerstört durch eine Explosion des Präparats während des Trocknens bei 50° C. Eine sehr starke frisch bereitete, etwa 40° C. warme Schiessbaumwolle explodirte schon bei schwachem Zusammendrücken in der Hand. — Wird das Pyroxylin längere Zeit bis 50° oder 60° C. (Payen), oder auf 60° bis 80° C. (Pelouze) erhitzt, so zersetzt es sich allmälig, und diese Zersetzung endet meistens in einer Explosion; es ist daher immer gefährlich, das Präparat selbst nur bei 50° C. zu trocknen. Dass die Schnelligkeit des Erwärmens Einfluss hat, zeigt ein Versuch von Marx, der zum Theil den Angaben von Payen und Pelouze widerspricht; indem Marx Pyroxylin in etwa 5 Minuten von der Mitteltemperatur auf 63° C. erhitzte, erfolgte hier zuweilen die Explosion, häufiger erst bei 90° C. Wurde die Schiessbaumwolle so langsam erwärmt, dass ihre Temperatur erst nach etwa 20 Minuten 69° C. war, so zersetzte sie sich jetzt langsam und ohne Detonation, und nach längerem Erwärmen hatte sie dann ihre Wirksamkeit ganz verloren. Es ist nicht zu bezweifeln, dass bei grösseren Massen die Detonation leichter erfolgt, als beim Erhitzen geringerer Mengen.

Meistens explodirt das Pyroxylin bei 120° bis 130° C., auf Papier über einer Weingeistflamme vorsichtig erhitzt, brennt es ab, ohne dass das Papier sich bräunt.

Nach den Angaben von Schönbein und Böttger explodirte die Schiessbaumwolle bei schnellerem Erhitzen erst bei 200° bis 230° C., beim langsameren Erhitzen bei 200° bis 175° C., unter dieser Temperatur aber auch bei längerem Erhitzen nicht.

Pyroxylin, welches bei 100° C. noch nicht explodirt, zersetzt sich bei dieser Temperatur langsam, und zeigt dann den Geruch nach salpetriger Säure, auch wenn es vollständig ausgewaschen, und zuerst im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet war. Es nimmt bei 100° C. dann fortwährend an Gewicht ab, und der Gewichtsverlust steigt in 12 Stunden selbst auf 20 Procent.

Noch leichter als das trockene Pyroxylin zersetzt sich (bei Versuchen von van Kerkhoff und Reutter) das feuchte, wenn es bei 100° C. getrocknet wird, jedoch auch ohne Explosion; es entweichen hier zuerst mit dem Wasser Dämpfe von Salpetersäure, später bilden sich Dämpfe von Untersalpetersäure, was die Farbe des Gases zeigt, wenn man das Präparat in einer Glasröhre trocknet. Ausser Salpetersäure und Untersalpetersäure scheinen hier keine anderen Producte zu entstehen, namentlich entweicht weder Cyan noch Kohlensäure. Das Pyroxylin nimmt bei diesem Trocknen 24 bis über 30 Proc. an Gewicht ab, es hat die Elemente der Salpetersäure und Untersalpetersäure abgegeben, dafür aber die des Wassers aufgenommen. Die verschiedenartigen Producte, welche hier zurückbleiben, enthalten daher die Elemente des Pyroxylins ($C_{24}H_{13}O_{13} + 6\,NO_5 = C_{24}H_{13}O_{43}N_6$) $+ x\,HO$ minus der Elemente der Salpetersäure oder der Untersalpetersäure.

Unter den verschiedenen hier erhaltenen Producten hat eines die Zusammensetzung $C_{24}H_{17}N_2O_{27}$, das sind die Elemente des Xyloïdins ($C_{24}H_{18}N_2O_{28}$), welches 1 Aeq. Wasser abgegeben hat; dieses Product ist also aus dem Pyroxylin entstanden durch Aufnahme von $4\,HO$, unter Verlust von $4\,NO_5$.

Ein zweites Product, welches van Kerkhoff und Reutter hier er-

hielten, nennen sie Typhoxylin (von τύφω ich glimme); es hat die Zusammensetzung $C_{24}H_{16}O_{30}N_2$, und enthält die Elemente des Pyroxylins ($C_{24}H_{13}N_6O_{43}$) + 3 HO, weniger 4 Aeq. Untersalpetersäure ($4NO_4$). Das Typhoxylin zeigt noch ganz die äusseren Eigenschaften der Schiessbaumwolle, doch zerfällt es beim Reiben leicht zu Staub; es löst sich weder in Aether noch in Essigäther vollständig auf; beim Erhitzen auf 150° C. fängt es an sich zu bräunen, rasch erhitzt, verpufft es bei hoher Temperatur unter Entwickelung von Stickoxydgas und brennbaren Gasen. Es löst sich leicht in concentrirter Schwefelsäure schon in der Kälte, beim Erhitzen zersetzt sich die Lösung; auch concentrirte Salpetersäure löst es langsam; Chlor, Salzsäure und Essigsäure zeigen jedoch keine Einwirkung.

In Kali löst sich das Typhoxylin zu einer gelbbraunen Flüssigkeit, welche nach der Neutralisation mit Essigsäure, durch essigsaures Bleioxyd gefällt wird.

Ammoniak und Barytwasser färben das Typhoxylin hellbraun, ohne es zu lösen.

Nach der Entdeckung der Schiessbaumwolle war man geneigt, zu glauben, dass sie sich beim Erhitzen zerlege in Kohlensäure und Stickstoff; dass dieses unmöglich ist, dass ihr Gehalt an Sauerstoff dazu zu gering ist, zeigt die Zusammensetzung. Selbst wenn man die Formel von van Kerkhoff und Reutter ($C_{24}H_{13}N_6O_{43}$) annimmt, reicht der Sauerstoff nur hin, den Wasserstoff zu Wasser und $^1/_4$ des Kohlenstoffs zu Kohlensäure, $^3/_4$ aber bloss zu Kohlenoxyd zu oxydiren, vorausgesetzt, dass sich kein Oxydationsproduct des Stickstoffs entwickelt, und dass sich keine anderen Verbrennungsproducte bilden. Bei der Entzündung von Pyroxylin bilden sich jedoch ausser Kohlensäure, Kohlenoxyd, Wasser und Stickstoff, namentlich noch Kohlenwasserstoff, Cyan und Stickoxydgas. Das Cyan konnten Fordes und Gelis durch die Reaction auf salpetersaures Silberoxyd deutlich nachweisen; sie erhielten dabei merkbare Mengen von Cyansilber. Dass sich brennbare Gase entwickeln, zeigt sich auch beim Sprengen mit grösseren Massen der Schiessfaser deutlich, indem die entweichenden heissen Gase sich erst an der Luft entzünden, und eine hohe Flamme bilden.

Von 1 Gramm Schiessbaumwolle erhielten Hecker und Schmidt bei wiederholten Versuchen 550 bis 600 Cubikcentimeter Gase, nach der Reduction des Volums auf 0° und 760 Millim. Teschemacher und Porret erhielten von 1 Gramm etwa 500 Cubikcentimeter.

Da dieses Gasgemenge noch viele brennbare Körper enthält, so ist seine Temperatur nicht so hoch, wie diejenige, welche die aus dem Schiesspulver sich entwickelnden Gase haben; es ist daher wohl zweckmässig, den Effect des Pyroxylins dadurch zu erhöhen, wie von verschiedenen Seiten vorgeschlagen ist, dass man der Schiessbaumwolle den nöthigen Sauerstoff beimengt, indem man sie mit Lösungen von sauerstoffreichen Salzen tränkt, oder besser diese ihr in der nöthigen Menge beimengt. Combes mengt 500 Gramm Pyroxylin mit 400 Gramm chlorsaurem, oder mit eben so viel salpetersaurem Kali, oder mit 350 Gramm salpetersaurem Natron; dadurch ward die Wirkung des Pyroxylins bedeutend verstärkt, so dass das Gemenge etwa den gleichen Effect zeigte, wie ein ihm gleiches Gewicht an reiner Schiessfaser, oder wie ein $3^1/_3$ mal so grosses Gewicht an Schiesspulver.

Das Verhältniss der Wirkung des Pyroxylins zur Wirkung von

Schiesspulver wird sehr verschieden angegeben, und abgesehen von der wechselnden Zusammensetzung muss es verschieden seyn, je nachdem es zum Sprengen oder für Waffen angewendet wird, und dann wird der Erfolg bei verschiedenartigen Waffen wieder differiren; überdies hängt viel von der Art des Ladens ab, ob die Ladung stärker oder weniger stark zusammengepresst ist.

Maurey setzt die Wirkung von 3 Grm. Pyroxylin bei Gewehren gleich 5 Grm. besten Schiesspulvers; Avéros setzt 5 Grm. Pyroxylin gleich 13 bis 14 Grm. besten Schiesspulvers. Wartmann hält die Wirkung des Pyroxylins je nach Art der Waffen für drei- bis neunmal so stark als die des Schiesspulvers, Seguiér für sechsmal so stark. Beim Sprengen ist, nach Maurey, in hartem Fels 1 Pyroxylin gleich 5, in weichem Kalkstein gleich 2 Sprengpulver; nach Hall und Sohn (Fabrikanten in England) ist 1 Schiessbaumwolle gleich 6 Sprengpulver, nach Reindel beim Sprengen in Nagelflue gleich 8 Pulver. Die Angaben über weniger genau angestellte Versuche differiren noch mehr.

Wenn man den Wirkungswerth der Schiessbaumwolle mit dem des Pulvers vergleichen will, so müssen auch die Preisverhältnisse beider berücksichtigt werden; nach Maurey berechneten sich die Kosten für 1 Kilogramm Pyroxylin zu 7 Franken, während 1 Kilogramm bestes Schiesspulver nahe $2\,{}^{2}/_{5}$ Franken, und 1 Kilogramm Sprengpulver $1\,{}^{1}/_{6}$ Franken kostet.

Am zweckmässigsten würde die Fabrikation von Pyroxylin in Schwefelsäurefabriken vorgenommen, wo alles saure Waschwasser wie die gebrauchte Säure in den Bleikammern wieder zur Benutzung kommen kann; denn ohne das muss das Präparat immer kostspielig seyn. Ob aber überhaupt das Pyroxylin eine grössere Verwendung finden wird, ob es das Schiesspulver wird ersetzen können, ist jetzt wenigstens noch zweifelhaft; die praktischen Versuche, welche an so vielen Orten, wenn auch nicht immer mit der nöthigen Umsicht, in sehr grosser Zahl angestellt sind, haben meistens ein nicht günstiges Resultat gegeben; nach den bekannt gewordenen Versuchen lässt sich mit dem Pyroxylin in den Schiesswaffen selbst bei der grössten Sorgfalt kein sicherer und gleichmässiger Schuss erhalten, indem die Kugel bei derselben Ladung bald nicht die gehörige Kraft erhält, bald mit zu grosser Gewalt fortgeschleudert wird, und weil sich in den Gewehren sehr viel Feuchtigkeit niederschlägt, die überdies sauer ist und die Waffen schnell rosten macht. Ein weiterer Fehler des Pyroxylins ist der Umstand, dass es die Gewehre häufig zersprengt, und dass sie diesem Material nicht so lange widerstehen wie dem Schiesspulver.

Ein grosses Hinderniss seiner Verwendung ist ferner die Schwierigkeit, ein gleichmässiges Product zu erhalten, die umständliche Darstellung und die leichte Detonation der Substanz; so lange diese verschiedenen Uebelstände nicht beseitigt sind, ist eine Verdrängung des Schiesspulvers nicht zu erwarten, trotz der manchen Vortheile, welche das neue Präparat bieten würde. Es ist jedoch nicht ausser Acht zu lassen, dass die Erfindung neu ist, dass wir noch zu wenig selbst über die Natur des Körpers wissen, über die Mittel, ein gleichmässiges Product zu erhalten, über die Bedingungen seiner Bildung und seiner Zersetzung, um endgültig über seinen Werth oder Unwerth absprechen zu können, besonders da über die Resultate der Versuche, welche von

der Bundescommission in Mainz während längerer Zeit zum Theil unter Mitwirkung von Böttger und Schönbein angestellt sind, nichts Genaueres in die Oeffentlichkeit gelangte; nach den Zeitungsnachrichten sollen diese Resultate nicht ungünstig gewesen seyn, und besonders Verbesserungen, welche von einem österreichischen Artillerieofficier Lenk angebracht sind, sollen die Anwendbarkeit des Pyroxylins hoffen lassen, und die österreichische Regierung soll in Folge dieser weiteren Erfindung von Lenk sich veranlasst gesehen haben, den ersten Erfindern, Schönbein und Böttger, ihr Anrecht auf die Erfindung mit 30000 Fl. abzukaufen, und die Versuche mit dem neuen Schiessmaterial in Wien fortsetzen zu lassen [1]). Etwas Näheres ist über diesen Gegenstand nicht bekannt, es lässt sich aber annehmen, dass die österreichische Regierung die Erfindung und das Recht der Benutzung nicht angekauft haben würde, wenn sie nicht nach den vielfältigen Versuchen die sichere Hoffnung hätte, jedenfalls für einzelne Zwecke das Pyroxylin nutzbar verwenden zu können.

Ein grosser Vortheil ist es unter Umständen jedenfalls, dass das Pyroxylin ohne Pulverdampf zu bilden, abbrennt, wenn es nicht, wie angegeben wird, gasförmige Producte bildet, die der Respiration nachtheilig sind.

Man hat auch vorgeschlagen, das Pyroxylin in der Feuerwerkerei zu verwenden, so auch zum raschen Anzünden von Kerzen und Lampen bei Illuminationen u. dergl. Der Vorschlag, es als Nahrungsmittel zu benutzen, und überhaupt stickstofffreie Nahrungsstoffe durch Behandlung mit Salpetersäure stickstoffhaltig zu machen, kann wohl nicht ernsthaft gemeint seyn. *Fe.*

Pyrretin, i. e. Brandharz, s. Brenzöl.

Pyrrhin nannte Zimmermann denjenigen Stoff im Regenwasser, welcher Ursache seyn soll, dass sich dasselbe mit salpetersaurem Silber röthlich färbt. Wiegmann fand das Pyrrhin im Höhenrauch; über seine chemische Natur weiss man noch nichts Gewisses. *Wp.*

Pyrrhit (von πυῤῥός, gelb) hat G. Rose ein bei Mursinsk in kleinen orangegelben Octaëdern vorkommendes Mineral genannt, mit welchem Teschemacher ein ganz ähnliches Mineral von den Azoren vereinigt, das, nach Hayes, hauptsächlich aus niobsaurer Zirkonerde besteht. *Th. S.*

Pyrrhol, Rothöl (Runge), Pyrolin (Berzelius) (πυῤῥός und *oleum*). Pyrrhol nannte Runge einen etwas basischen Körper, weil er die Eigenschaft hat, einen Fichtenholzspahn, der mit Salzsäure befeuchtet ist, purpurroth zu färben. Durch diese eigenthümliche Reaction erkannte Runge die Gegenwart dieses Körpers im flüchtigen Steinkohlentheeröl, indem er einen mit Salzsäure befeuchteten Spahn in eine Flasche über der pyrrholhaltigen Flüssigkeit aufhing; Runge fand durch die angegebene Reaction diesen Körper auch in der wässerigen Flüssigkeit, welche bei der Destillation thierischer Substanzen übergeht, und als Knochenspiritus, *Spiritus cornu cervi*, bezeichnet

[1]) Polytechn. Journ. von Dingler, Bd. CXXVII, S. 235.

zu werden pflegt; es gelang ihm aber nicht, diesen Körper rein zu erhalten.

Anderson[1]) hat bei seiner Untersuchung des Knochenöls auch das Runge'sche Pyrrhol bemerkt, und versucht, es darzustellen; er erhielt eine Flüssigkeit von eigenthümlichen Eigenschaften, welche alle Reactionen des Runge'schen Pyrrhols zeigte; er hält sie für ein Gemenge verschiedener wahrscheinlich unter einander verwandter Basen, die nicht weiter getrennt und nicht näher untersucht werden konnten. Anderson nennt sie Pyrrholbasen.

Runge stellte sein Pyrrhol aus Knochenspiritus dar, indem er denselben filtrirt, um das Oel zu trennen, und dann in einer Flasche mit Schwefelsäure zersetzt; mit der entweichenden Kohlensäure geht, wie der Geruch schon zeigt, das Pyrrhol fort, das Gas wird daher in Kalkmilch oder in gelöstem kaustischem Kali aufgefangen, und die basische Flüssigkeit destillirt; das Destillat wird mit Salzsäure gesättigt, und dann rectificirt; die so erhaltene farblose Flüssigkeit soll salzsaures Pyrrhol seyn.

Runge giebt an, dass sein Pyrrhol im reinen Zustande gasförmig ist, und den Geruch nach Märkschen Rüben zeige, dass es ferner durch Salpetersäure schön hochroth gefärbt wird, und, mit Salzsäure auf einen Fichtenspahn gebracht, diesen purpurroth färbt, diese Farbe wird von Chlor nicht zerstört; Papier und Baumwollenfaser erhalten durch Pyrrhol und Salzsäure keine Färbung.

Anderson erhält die Pyrrholbasen, indem er den flüchtigeren Theil des rectificirten Knochenöls unter öfterem Umschütteln mehrere Tage mit verdünnter Schwefelsäure in Berührung lässt; darauf wird die Flüssigkeit mit Wasser versetzt und die von dem Oel getrennte wässerige Lösung nach weiterem Zusatz von Schwefelsäure destillirt; aus dieser stark sauren Flüssigkeit destillirt nun mit dem Wasser eine kleine Menge eines farblosen Oels über, welches sich aber schnell färbt, zuerst nur röthlich, bald aber rothbraun, und nach wenigen Tagen fast schwarz wird. Das Oel ist ein Gemenge von verschiedenen basischen Oelen, den Pyrrholbasen, mit einer kleinen Menge eines in Säuren unlöslichen Oels, welches bei der Destillation vielleicht nur mechanisch fortgerissen ward. Das ölige Destillat fängt für sich bei 100° C. an zu sieden, der Siedpunkt des Rückstandes steigt allmälig auf 188° C., nachdem zwischen 138° und 154° C. das meiste Oel übergegangen ist.

Die bei verschiedenen Temperaturen aufgefangenen basischen Destillate zeigen unter einander sehr ähnliches Verhalten, sie haben einen unangenehmen Geruch, unangenehmer, als ihn die in die Picolinreihe gehörenden Basen zeigen, und von diesem durchaus verschieden. Sie färben sich an der Luft; einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn färben sie purpurroth; sie lösen sich in Salzsäure, und diese Lösung giebt mit Platinchlorid einen gelben Niederschlag, der aber schnell schwarz wird. Mit Ueberschuss von Salzsäure erhitzt, werden diese basischen Oele zersetzt, es scheiden sich rothe voluminöse und zahlrei-

---

[1]) Edinb. Philos. Trans. Vol. XX, T. II, p. 247. — Phil. Magazin [4.] T. II, p. 457. — Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. LXXX, S. 46. — Journ. f. prakt. Chem. Bd. LIV, S. 36. — Pharm. Centralbl. 1851, S. 913. — Annal. de chim. et de phys. [3.] XXXIV, p. 332. — Jahresbericht von Liebig u. Kopp, 1851, S. 476 u. 478.

che Flocken ab, und die Flüssigkeit verdickt sich, so dass beim Umkehren des Gefässes nichts mehr herausfliesst; auch in der Kälte geht diese Veränderung vor sich, die abgeschiedenen Flocken sind aber dann blass orangefarben, und werden erst beim Kochen oder beim Stehen an der Luft dunkler.

Werden die Flocken abfiltrirt und nach dem Auswaschen getrocknet, so erhält man eine rothbraune sehr leichte und poröse Masse, welche unlöslich in Wasser, Säuren oder Alkalien ist, von Alkohol aber gelöst wird, und diese Lösung hinterlässt beim Abdampfen eine harzige Masse; bei der trockenen Destillation bleibt eine voluminöse Kohle zurück, während ein sehr unangenehm riechendes Oel übergeht.

Die von den rothen Flocken abfiltrirte saure Flüssigkeit zeigt, mit Kali übersättigt, den Geruch der Picolinbasen; ob diese Pyrrholbasen Paarlinge der in die Picolinreihe gehörenden Basen sind, deren Paarling durch die Säure zersetzt ist, müssen weitere Untersuchungen zeigen. *Fe.*

Pyrrhopin nannte Polex[1]) eine schwach basische Substanz, welche er aus der Wurzel von *Chelidonium majus* (Schöllkraut) darstellte, indem er diese mit Alkohol extrahirte, und den beim Abdampfen der Tinctur bleibenden Rückstand in Wasser gelöst mit kohlensaurem Natron fällte; der getrocknete Niederschlag wieder in Alkohol gelöst, giebt beim Verdampfen zuerst Chelidonin, später krystallisirt Pyrrhopin, welches sich dadurch auszeichnet, dass es mit Säuren schwerlösliche hochzinnoberrothe Salze bildet; dieser Farbe wegen wählte Polex den Namen Pyrrhopin. Dieser Körper ist unzweifelhaft identisch mit dem später von Probst aus der Wurzel von *Chelidonium majus* dargestellten Chelerythrin (s. Bd. II, S. 126). *Fe.*

Pyrrhoretin[2]). Eine in einem fossilen Fichtenholze Dänemarks von Forchhammer aufgefundene humusartige Substanz, welche eine Verbindung von Humussäure mit Boloretin (s. d. Art. Suppl. S. 601) seyn soll. Forchhammer erhielt das sogenannte Pyrrhoretin, indem er das fossile Fichtenholz oder besser die Rinde davon mit Alkohol auszog, die Lösung verdampfte und den trockenen Rückstand mit Aether extrahirte; das Pyrrhoretin bleibt dann als eine braune in Aether unlösliche Substanz zurück. Wird die alkoholische Lösung des Körpers mit soviel Aether versetzt, dass noch keine Fällung eintritt, so scheidet sich auf Zusatz von Ammoniak humussaures Ammoniak ab, während Boloretin gelöst bleibt. Diese Humussäure soll identisch seyn mit der des Torfes; sie soll ein Kupfersalz geben, dessen Zusammensetzung $CuO \cdot C_{50}H_{25}O_{30} + 2\,HO$ ist (Forchhammer). Jedenfalls ist diese Substanz ein unreines Gemenge. *Fe.*

[1]) Archiv der Pharm. Bd. XVI, p. 77. — Jahresber. von Berzelius. Bd. XIX, S. 433. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XX, S. 463.

Q.

Quarz (Name deutscher Abstammung, aber von unbekannter Ableitung) nennt man im Allgemeinen alle natürlich vorkommende krystallinische Kieselerde, $Si O_3$, im Gegensatze zu der natürlich vorkommenden amorphen Kieselerde, Opal (s. d.). Nach abweichendem, besonders auf verschiedener Farbe beruhendem äusseren Charakter unterscheidet man folgende Arten des Quarzes. (S. Naumann's Elemente d. Mineralogie, 4te Auflage, S. 261).

1) Phanerokrystallinische (in deutlich individualisirten Krystallen oder deutlich krystallinischen Massen vorkommende) Varietäten.

a) Bergkrystall. Die reinsten, farblosen und durchsichtigen Krystalle bezeichnet man mit diesem Namen. Abarten desselben sind: Citrin, von gelblich weisser bis weingelber Farbe; Rauchtopas, gelblich-braun bis nelkenbraun; Morion, fast pechschwarz.

b) Amethyst, ein durch Eisensäure violblau (amethystfarben) gefärbter Bergkrystall.

c) Gemeiner Quarz. Krystalle und krystallinische Massen von geringerem Grade der Pellucidät und verschiedener Farbe bildend. Besonders in Bezug auf letztere unterscheidet man: Rosenquarz, röthlich weiss bis rosenroth; Milchquarz, milchweiss, halbdurchsichtig; Siderit, indig- bis berlinerblau; Prasem, lauchgrün; Katzenauge, grünlichweiss bis grünlichgrau und olivengrün, mit parallelen Amianthfasern durchwachsen; Avanturin, gelb, roth oder braun, mit vielen kleinen Glimmerschuppen und Rissen erfüllt; Faserquarz, in parallelfaserigen Aggregaten; Pisolitischer Quarz, ähnlich dem Karlsbader Erbsensteine.

d) Eisenkiesel, durch Eisenoxyd roth gefärbter Quarz, oft in sehr vollkommen ausgebildeten Krystallen auftretend.

2) Kryptokrystallinische Varietäten (Krystallinische Aggregate von mikroskopischer Feinkörnigkeit).

a) Hornstein, von sehr verschiedener Farbe, muschligem oder splittrigem Bruch, schimmernd oder matt, kantendurchscheinend. Erscheint oft in Afterkrystallen und als Versteinerungsmaterial, zumal als versteinertes Holz.

b) Kieselschiefer, ein verschieden gefärbter, schiefriger Quarz. Den ganz schwarzen nennt man Lydit.

c) Jaspis, durch Eisenoxyd gelb, roth oder braun gefärbter, mitunter auch in anderen Farben auftretender, dichter, undurchsichtiger Quarz. Man unterscheidet gemeinen Jaspis, Kugeljaspis, Bandjaspis (bunt gestreift), Achatjaspis (mit achatähnlichen Zeichnungen) u. s. w.

Quarz und Opal treten aber nicht bloss für sich, sondern häufig auch in innigen Gemengen auf. Derartige Gemenge bilden namentlich Chalcedon (s. d.) und Feuerstein (s. d.). Unter Achat versteht man ein, gewöhnlich streifenweise wechselndes Gemenge von Chalcedon, Jaspis, Amethyst und anderen Quarz-Varietäten.

Der Quarz in seiner reinsten Beschaffenheit (Bergkrystall) ist vollkommen farblos und wasserhell, glasglänzend, von muschligem Bruch, einer Härte zwischen Orthoklas und Topas und einem specif. Gewicht = 2,653. Nur bei sehr hoher Temperatur, vor dem Knallgasgebläse, ist er schmelzbar. Auf solche Weise geschmolzener und schnell zur Erstarrung gebrachter Quarz zeigt ein beträchtlich niedrigeres specif. Gewicht als zuvor, nach St. Claire-Deville [1]) = 2,220, was einer Verminderung des specif. Gewichts von 16—17 Proc. entspricht. Der Quarz wird von keiner anderen Säure als Flusssäure angegriffen und aufgelöst. Auch in kochender kaustischer Kalilauge löst er sich nicht, wodurch er sich in chemischer Hinsicht vom Opal unterscheidet.

Der Quarz krystallisirt hexagonal, jedoch nicht holoëdrisch, sondern tetartoëdrisch (nach den Gesetzen der trapezoëdrischen Tetartoëdrie), wie zuerst Naumann zu zeigen suchte, und später G. Rose [2]) ausser Zweifel gestellt hat. In der Regel besitzt er keine deutliche Spaltbarkeit; doch kommt an einigen Orten Quarz vor, welcher scharf und deutlich rhomboëdrisch spaltbar ist [3]).

Von allen chemischen Bestandtheilen der Gebirgsarten und überhaupt der gesammten Erdrinde spielt die Kieselerde unläugbar die wichtigste und hervorragendste Rolle. Der bei weitem grösste Theil der Gebirgsarten besteht aus Gemengen von Silicaten. Die bei der Bildung dieser Silicate übrig gebliebene (überschüssige) Kieselerde ist es, welche als Quarz auftritt. Obgleich es kaum bezweifelt werden kann, dass manche jener Gebirgsarten durch Schmelzung entstanden sind, und dass sich bei ihrer Erstarrung Kieselerde als Quarz aus ihnen abgeschieden hat, so ist es gleichwohl bisher niemals gelungen, Quarz auf analogem Wege künstlich darzustellen. Es scheint dies zu beweisen, dass die ursprüngliche Schmelzung jener Gebirgsarten unter eigenthümlichen Umständen stattfand [4]), die wir künstlich hervorzubringen kaum im Stande seyn dürften. *Th. S.*

Quassiacamphor scheidet sich, nach Bennerscheidt [5]), aus dem über Quassiaholz abgezogene Wasser in weissen, krystallinischen Tafeln ab, welche dem Holze ähnlich riechen und leichter sind als Wasser. *Wp.*

Quassiin s. Quassit.

---

[1]) Compt. rend. T. XL. (Nr. 14), 1855, p. 769. — [2]) Abhandl. d. Berl. Akademie d. Wissenschaft für 1846. — [3]) Th. Scheerer in Annal. der Physik Bd. LXV, S. 295. — [4]) Derselbe, der Paramorphismus u. s. w. (Besonders was darin über die plutonische Theorie, im Gegensatze zur vulcanischen, gesagt ist. — [5]) Brandes, Archiv Bd. XXXVI, S. 253.

Quassit (Wiggers) **Quassiin** (Winckles) ist ein in dem Holze von *Quassia amara* und *excelsa*, vielleicht auch in der Simarubarinde enthaltener krystallinischer Bitterstoff. Er wurde 1835 von Winckler[1]) dargestellt, nachher von Wiggers[2]) weiter untersucht.

Zusammensetzung = $C_{20}H_{25}O_{6}$. Die Bereitung des Quassits geschieht, nach Wiggers, folgendermassen: man kocht das zerschnittene Quassiaholz mehrmals mit Wasser aus, dampft die vereinigten Decocte auf $^3/_4$ vom Gewichte des angewandten Holzes ab und entfernt das darin enthaltene Pectin durch Zusatz von Kalkmilch. Die vom Bodensatze abfiltrirte, etwas schillernde Flüssigkeit wird fast zur Trockne abgedampft und mit 90procentigem Alkohol ausgezogen, wobei Kochsalz, Salpeter, Gummi u. s. w. zurückbleiben. Durch Destillation der alkoholischen Lösung erhält man eine gelbe, krystallinische Masse, welche aus Quassit, etwas Salpeter und färbender organischer Substanz besteht. Diese Verunreinigungen werden durch wiederholtes Auflösen in absolutem Alkohol, Vermischen mit vielem Aether und Filtriren abgeschieden. Endlich giesst man die ätherische Lösung auf ein wenig Wasser und erhält durch freiwillige Verdunstung derselben reine Quassitkrystalle. Aus den durch den Aether abgeschiedenen Massen kann man durch Extraction mit vielem Aether und Verdunsten noch eine Portion gewinnen.

Der Quassit schiesst in kleinen, weissen, undurchsichtigen, wenig glänzenden Prismen an, jedoch nur aus verdünnten oder im Sieden gesättigten Lösungen. Eine concentrirte Auflösung hinterlässt beim Verdunsten eine durchsichtige Masse, die durch Wasser weiss wird. Er ist geruchlos, entwickelt auf der Zunge allmälig einen sehr bitteren Geschmack, verändert sich an der Luft nicht, und schmilzt bei einer etwas höheren Temperatur, wie das Colophon, zu einer beim Erkalten gelblich werdenden Masse. Bei 100° C. verliert er etwas hygroskopisches Wasser; weiter erhitzt, zersetzt er sich unter Verbreitung bitter schmeckender, sauer und brenzlich riechender Dämpfe und verbrennt wie Harz mit leuchtender Flamme. 100 Thle. Wasser von + 12° C. lösen 0,45 Th. Quassit auf, die Löslichkeit wird aber durch Salze, organische Substanzen, Säuren und Alkalien vermehrt, ohne dass jedoch letztere sich damit verbinden. Am besten löst sich der Quassit in absolutem Alkohol; diese Lösung wird durch Wasser getrübt. Alle Lösungen reagiren neutral. Concentrirte Schwefelsäure löst den Quassit, ohne sich zu färben; durch Wasser wird er unverändert wieder abgeschieden. Concentrirte Salpetersäure scheint in der Kälte den Quassit ohne Zersetzung aufzunehmen, beim Erhitzen verwandelt sie ihn in Oxalsäure, die wässerige Quassitlösung wird durch Gerbstoff weiss gefällt; Jod, Chlor, Sublimat, Eisensalze und essigsaures Bleioxyd bringen keine Niederschläge hervor. *Wp.*

Queckenwurzelzucker ist der Hauptbestandtheil eines in der Pharmacie unter dem Namen *Mellago* oder *Extractum graminis* gebräuchlichen, aus der Queckenwurzel bereiteten Extracts, der sich nicht krystallisiren lässt. Die Extraction kann auf verschiedene Weise geschehen. Meistentheils wird die möglichst fein zerschnittene Wurzel

---

[1]) Repert f. d. Pharm. Bd. LIV, S. 85; Bd. LXV, S. 74. — [2]) Annal. der Chemie und Pharm. Bd. XXL, S. 40.

ein oder zweimal mit Wasser ausgekocht und gepresst. Die Decocte lässt man durch Absetzen klar werden oder klärt sie durch Aufkochen mit Eiweiss, und dampft sie dann im Wasserbade bis zur gehörigen Consistenz ein. Oder man trocknet die Wurzel scharf aus, verwandelt sie durch Schroten auf einer Mühle in grobes Pulver und extrahirt dieses mit kaltem Wasser im Verdrängungsapparat. In diesem Falle erhält man den Auszug gleich klar.

Der Queckenauszug fängt, wie alle zuckerhaltige Flüssigkeiten, in der Wärme leicht an zu gähren, man thut daher gut, das Präparat in kühler Jahrszeit darzustellen.

Durch Auskochen des Queckenextracts mit Alkohol und Abkühlen desselben erhielt Pfaff lange, nadelförmige Krystalle, die Berzelius für Mannit erklärte. Stenhouse erhielt jedoch bei Wiederholung des Versuchs ein sauer reagirendes Kalisalz, welches er für saures oxalsaures Kali zu halten geneigt ist. Wahrscheinlich sind die Bestandtheile der Queckenwurzel nach Boden, Jahrszeit und Witterungsverhältnissen verschieden; die süsse Substanz scheint sich erst im Laufe der Vegetation auszubilden, denn eine im Anfange des Frühjahrs gesammelte Wurzel giebt kein süsses, sondern ein salzig schmeckendes Extract.

Wp.

Quecksilber[1]), — *Mercurius*, *Hydrargyrum*, *Argentum vivum* — vom niedersächsischen quick (lebendig, lebhaft), also lebendiges Silber, d. h. ein in Farbe und Glanz dem Silber ähnliches Metall, welches jedoch nicht, wie dieses, fest, sondern leichtflüssig ist. — Chemisches Zeichen: Hg (von *Hydrargyrum*). Aequivalentgewicht = 1251,290 oder 100,103 (Berzelius).

Das Quecksilber ist eines der weniger häufig vorkommenden Metalle; es findet sich meistens im geschwefelten Zustande, als Zinnober, jedoch auch gediegen, wiewohl viel sparsamer; bei weitem seltener noch ist das Vorkommen desselben in Verbindung mit Silber, als Amalgam, ferner als Selenquecksilber, mit Schwefelquecksilber, Selenzink oder Selenblei verbunden, und endlich als Jod- und Chlorquecksilber. Die beiden wichtigsten Fundorte des Quecksilbers und der Quecksilber-

---

1) Literatur: Zaboada, Journ. Phys. 60, S. 378. — Fourcroy, J. des Mines an. 10, p. 388. — Fr. Hildebrandt, Chemische und mineralogische Geschichte des Quecksilbers, Braunschweig 1793. — Svanberg, Journ. für prakt. Chem. Bd. 45, S. 468. — Marignac, Annal. d. Chim. et Phys. [3], T. 27, p. 315, und Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 72, S. 55. — Braamcamp u. Liqueira-Oliva, Annal. Chim. T. 54, p. 117. — Prout, Journ. Phys. T. 81, p. 321. — Donovan, Oxyde und Salze des Quecksilbers, Annal. Phil. Bd. 14, S. 241 u. 321. — Einwirkung des Quecksilberoxyds auf Ammoniak und Ammoniakverbindungen: Millon, Annal. d. Chem. et Phys. [3] T. 18, p. 333; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 60, S. 211. — Hirzel, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 84, S. 258, und Jahresber. von Liebig und Kopp für 1852, S. 419. — Quecksilberchloride: Roucher, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 72, S. 256; Annal. d. Chem. et Phys. [3] T. 27, p. 353; Jahresber. von Liebig und Kopp für 1849, S. 283. — Boullay, Jodquecksilber, Annal d. Chem. et Phys. T. 34, p. 345. — v. Bonsdorff, Jod- und Bromquecksilber, Annal. der Physik, Bd. 9, S. 387; Bd. 16, S. 14. — Kane, Amidverbindungen des Quecksilbers, Annal. d. Chem. et Phys. T. 72, p. 215. — Plantamour, Quecksilberstickstoff, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 40, S. 115. Quecksilbercyanid: Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 65, S. 209. Schwefelquecksilber: N. Edinb. Journ. of Sc. 2, p. 352; Wehrle, Zeitschr. für Phys. von Wiss Bd. 2, S. 27. — Liebig, Annal. d. Pharm. Bd. 5, S. 289; Bd. 7, S. 49. — Brunner, Annal. der Physik, Bd. 15, S. 593, — Martius, Kastn. Archiv Bd. 10, S. 497.

erze sind Almaden in Spanien und Idria in Krain; nächst diesen verdienen die Quecksilberbergwerke in der baierischen Rheinpfalz und zu Horzowitz in Böhmen genannt zu werden. Ausser diesen liefern China und Peru sehr bedeutende Mengen von Quecksilber.

Zur Gewinnung des Quecksilbers aus den Quecksilbererzen werden letztere der Destillation unterworfen, unter Zusatz von Kalk und Hammerschlag, welche den Schwefel durch Bildung von Schwefelcalcium, Schwefeleisen und schwefliger Säure, und zum Theil auch das Chlor aufnehmen. Zu Idria in Krain wird das grob zerschlagene Quecksilbererz in einem thurmförmigen Ofen auf drei übereinander befindlichen, durchbrochenen steinernen Gewölben aufgeschichtet, und zwar in der Weise, dass man das unterste Gewölbe mit den gröbsten Erzstücken beschickt, das zweite mit kleineren Stücken, und auf das dritte endlich allen feinen Erzstaub und die Quecksilberrückstände von der vorhergehenden Arbeit bringt. Das staubige Erz wird in irdenen Schalen eingesetzt. Wenn der Ofen so besetzt ist, verschliesst man alle Eintragöffnungen, und giebt durch ein unter den Gewölben befindliches Flammenfeuer eine anfangs gelinde, allmälig sich steigernde Hitze. Das Schwefelquecksilber wird in dem heissen Luftstrome, welchem mittelst besonderer kleiner Canäle Zutritt gestattet ist, geröstet, der Schwefel verbrennt und das Gemenge von Quecksilberdampf, schwefliger Säure und Rauch wird durch einen im oberen Theile des Ofens befindlichen horizontalen Canal auf und nieder durch eine Reihe von Verdichtungskammern und endlich durch eine thurmartige Esse ins Freie geleitet. Der grösste Theil des Quecksilbers verdichtet sich schon in den drei ersten Kammern. Diese, sowie alle übrigen Verdichtungskammern haben einen geneigten Boden und gestatten so dem verdichteten Quecksilber mittelst Rinnen einen Ausfluss nach Aussen in einen Behälter, worin es gesammelt und noch einmal durch Zwillich gepresst wird. In den letzten Kammern hat sich viel Wasser mit nur wenigem Quecksilber verdichtet. Da sich diesem indessen auch viel Staub beigemengt hat, so sammelt man dasselbe mittelst geschiedener Rinnen besonders auf. Die Rückstände kommen wieder in den Ofen. — Aehnlich ist das Verfahren zu Almaden in Spanien, nur dass hier die Verdichtungskammern durch Röhren ersetzt sind, welche aus in einander passenden, an beiden Enden offenen Vorstössen, den sogenannten Aludeln, zusammengefügt sind, und auf einer zuerst sich etwas senkenden, dann wieder erhebenden Fläche, der Aludelbahn, herab-, dann wieder hinaufsteigen und sich endlich in den Schornstein öffnen. Das verdichtete Quecksilber sickert durch die Fugen der Vorstösse, welche in der Reihe das tiefste Niveau einnehmen, und gelangt durch Rinnen in den Sammelbehälter. Die Ofengase gelangen nun mit den noch nicht condensirten Quecksilberdämpfen in eine Kammer, worin sich ein Quecksilberstaub absetzt, welcher von Zeit zu Zeit herausgezogen wird. Nachdem das flüssige Quecksilber davon abfiltrirt ist, wird der Rückstand mit Thon zusammengeknetet und der nächsten Destillation zugesetzt. Das Brennen dauert 12 bis 13 Stunden. — In Rheinbaiern erhitzt man das Erz mit Kalk in irdenen Retorten oder langen gusseisernen Flaschen, welche in einem gemeinschaftlichen Galeerenofen fast horizontal neben und über einander liegen, und mit irdenen Vorlagen versehen sind, in denen sich etwas Wasser befindet. — Zu Horzowitz in Böhmen bedient man sich des Hammerschlages als Zuschlagmittel; das Gemenge von Erz

und Hammerschlag wird in eisernen Schalen erhitzt, welche über einander in der Mitte ihres Bodens an einer senkrechten eisernen Axe befestigt und mit einer eisernen, oben verschlossenen, unten in Wasser tauchenden Glocke überstülpt sind. Das verdampfende Quecksilber condensirt sich unten in dem mit Wasser gefüllten Kasten. — Das Quecksilber kommt theils in ledernen Säcken, theils in schmiedeeisernen Flaschen in den Handel.

Das Quecksilber des Handels, wenn es direct aus der Hütte kommt, pflegt nur wenig fremde Stoffe zu enthalten; nachdem es jedoch längere Zeit im Gebrauche war, enthält dasselbe häufig geringe Mengen fremder Metalle und stets etwas Quecksilberoxyd. Es absorbirt nämlich mit der Zeit, vorzüglich im Sommer, Sauerstoff aus der Luft. Beim Schütteln wird dieses Oxyd durch die ganze Masse des Quecksilbers fein vertheilt, nach ruhigem Stehen scheidet sich aber alsdann das Meiste an der Oberfläche in Form einer grauen Haut ab. Dass das Quecksilber fremde Metalle oder Oxyd enthält, erkennt man leicht daran, wenn dasselbe, sobald man es langsam über eine Glasfläche fliessen lässt, keine Kügelchen, sondern thränenförmige, an der Oberfläche gefurchte Tropfen bildet, welche auf dem Glase eine graue Haut zurücklassen; man sagt in diesem Falle, das Quecksilber ziehe einen Schweif. Ein grosser Theil der Unreinigkeiten des in pneumatischen Wannen gebrauchten Quecksilbers lässt sich auf die Weise entfernen, dass man ein dickes, recht trockenes Glasrohr über die Oberfläche des Metalls langsam hinbewegt und zugleich zwischen den Fingern dreht; die unreine Haut bleibt alsdann an dem Glase haften. Reines Quecksilber darf ferner, in Salpetersäure gelöst, abgedampft und geglüht, oder mit Schwefel zusammengeschmolzen und im Glaskolben sublimirt, keinen Rückstand hinterlassen, und beim Schütteln in einer Flasche mit trockener Luft kein schwarzes Pulver geben.

Um das Quecksilber vollkommen rein zu erhalten, destillirt man dasselbe am besten aus einer geschmiedeten eisernen Flasche. Man füllt dieselbe zur Hälfte mit Quecksilber, passt in ihre Oeffnung einen umgebogenen Flintenlauf, um dessen Ende man einen Schlauch legt, welcher aus mehrfach übereinander gelegten Leinen besteht, und dessen unteres Ende in eine Schale voll Wasser taucht, und setzt sie in etwas geneigter Stellung in einen Ofen. Das Ende des Flintenlaufes, sowie der Schlauch werden durch einen ununterbrochen ausfliessenden Wasserstrahl abgekühlt. Man erhitzt die Flasche bis zum Sieden des Quecksilbers, welches immer von heftigem Stossen begleitet ist. Der grösste Theil der fremden Metalle bleibt in der Flasche zurück, ein nicht ganz unbeträchtlicher Theil derselben aber wird mit übergerissen. Man bringt deshalb das Destillat in einen gusseisernen Kessel, übergiesst es darin mit gewöhnlicher Salpetersäure, welche mit ihrem doppelten Volumen Wasser verdünnt ist, und erwärmt auf 50° bis 60° C. In dem hierbei sich bildenden salpetersauren Quecksilberoxydul und der vorhandenen freien Säure werden die fremden Metalle, sowie auch das bei der Destillation entstandene Quecksilberoxyd gelöst. Nach wenigstens 24stündiger Einwirkung der Salpetersäure, wobei man die Masse von Zeit zu Zeit umrührt, verdampft man das Wasser bei gelinder Temperatur; das als Kruste oben auf schwimmende salpetersaure Salz wird entfernt und besonders zu Gute gemacht, das Quecksilber aber mit

viel Wasser möglichst rasch gewaschen, darauf mit Fliesspapier, und zuletzt unter einer Glasglocke neben Aetzkalk vollständig getrocknet. — Sehr reines Quecksilber wird erhalten durch Destillation des durch Sublimation dargestellten Zinnobers oder Sublimats mit 1 Thl. Kalk oder Eisenfeile. — Dörffurt giebt an, das Quecksilber mit $^1/_{10}$ Thl. Zinnober zu destilliren, dessen Schwefel die übrigen Metalle zurückhält. — Zur Darstellung kleinerer Mengen reinen Quecksilbers kann man das rothe Quecksilberoxyd der Destillation unterwerfen, nur muss man das Destillat, da sich hierbei immer wieder etwas Oxyd bildet, mit verdünnter Salpetersäure oder warmer verdünnter Schwefelsäure schütteln. — Nach Branchi kann man auch, zur Reinigung des Quecksilbers, dasselbe einige Tage lang mit Schwefelsäure schütteln, welche um so concentrirter seyn muss, je unreiner das Quecksilber ist. Man setzt die Operation so lange fort, bis die Säure nichts Fremdartiges mehr aufnimmt und sich nicht mehr trübt. — Ulex behandelt zur Darstellung reinen Quecksilbers 2 Pfund des unreinen Metalls mit 1 Loth officineller Eisenchloridlösung von 1,48 specif. Gewicht. Das Quecksilber wird dadurch in sehr fein vertheilten Zustand übergeführt und durch die Bildung von Quecksilberchlorür, welches sich zwischen die einzelnen Tropfen legt, die Einwirkung auf die fremden Metalle sehr beschleunigt. Es ist hinreichend, das Quecksilber zehn Minuten damit zu behandeln und dann mit Wasser abzuspülen. Nach dem Trocknen lässt sich dasselbe durch gelindes Erwärmen leicht wieder vereinigen.

Das Quecksilber ist das einzige bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Metall; nach Hutchins gefriert dasselbe bei — 39,44° C., unter beträchtlicher Zusammenziehung, zu einer in regelmässigen Octaëdern und Nadeln krystallisirten Masse, von Glanz und Farbe des Silbers. Sie zeigt einen körnigen Bruch und ist so geschmeidig, dass sie sich mit dem Messer schneiden und unter dem Hammer ausplatten und prägen lässt. In einer Mischung aus Aether und fester Kohlensäure kommt das Quecksilber rasch zum Gefrieren; auch lässt sich dies schon durch eine Mischung von Eis und krystallisirtem Chlorcalcium erreichen. Sobald sich an den Wänden des Tiegels eine etwas dicke Kruste gebildet hat, giesst man das noch flüssige Quecksilber ab; es finden sich dann im Inneren glänzende, oft recht scharf ausgebildete reguläre Octaëder. Nach Melsens soll das Quecksilber im fein vertheilten Zustande mit blauer, ins Violette spielender Farbe durchscheinend seyn.

Das specif. Gewicht des Quecksilbers ist bei einer Temperatur, welche wenig unter seinem Gefrierpunkte liegt, zu 14,4 bestimmt; das des flüssigen Metalls beträgt 13,5592 (Karsten), 13,5886 bei 4° C. und 13,535 bei 26° C. (Kupffer), 13,568 (Cavendish und Brisson), 13,575 (Fahrenheit), 13,613 bei 10° C. (Biddle), 13,595 bei 4° C. (Kopp), 13,596 (Regnault).

In seinem Wärmestrahlungsvermögen stimmt das Quecksilber mit dem Blei überein; setzt man nämlich das Wärmestrahlungsvermögen des Kienrusses = 100, so ist das dieser Metalle = 20. — Die specifische Wärme des Quecksilbers beträgt, nach Regnault's neuesten Versuchen, welche nach der Methode der Mischung angestellt sind, zwischen 0° und 100° C.: 0,0330, zwischen 0° und 300° C. dagegen 0,0350. Die latente Schmelzwärme beträgt, nach Person, 2,82.

— Beim Erwärmen von 0° bis auf 100° C. dehnt sich das Quecksilber um 0,018153 seines Volumens aus, wonach also seine Ausdehnung für jeden Grad der Centesimalscala $^1/_{5506}$ seines Volumens beträgt.

Das Luftthermometer giebt den Siedepunkt des Quecksilbers zu 350° C. an (Regnault); nach Crichton liegt derselbe bei 346° C., nach Dalton bei 349° C., nach Heinrich bei 356° C., nach Dulong und Petit bei 360° C.; das Quecksilber verwandelt sich dabei in farblosen Dampf. Seine Dampfdichte ist 6,976. Die Tension seines Dampfes ist indessen auch schon bei 15,5° und 27° C. bemerklich, wie Faraday gezeigt hat, indem sich Goldblättchen, über Quecksilber in einer Flasche zwei Monate lang aufbewahrt, mit einem Anfluge von Quecksilber überziehen; bei — 6,7° C. ist dies jedoch nicht mehr der Fall. Diese Flüchtigkeit des Quecksilbers bei gewöhnlicher Temperatur zeigt sich auch in der Einwirkung, welche das Quecksilber, selbst in einiger Entfernung, auf Daguerre'sche jodirte Platten ausübt, die vorher dem Lichte ausgesetzt waren. Nach Karsten soll auch das Quecksilber selbst bei Temperaturen unter 0° C. diese Reaction auf jodirte Platten zeigen. Bei 100° C. beträgt die Tension des Quecksilbers 0,5 Millimeter. Wird Wasser mit Quecksilber in einer Retorte gekocht, so geht mit den Wasserdämpfen eine merkliche Menge Quecksilber über. — Nach Brame ist Schwefel im Zustande der feinsten Vertheilung ein empfindlicheres Reagens auf Quecksilberdämpfe als Goldblättchen. Er fand vermittelst desselben, dass bei 12° C. der Quecksilberdampf sich höher als bis zu einem Meter erhebt, dass er sich ferner bei gewöhnlicher Temperatur aus den Amalgamen und Quecksilbersalben erhebt, und dass er endlich in atmosphärischer Luft und in Schwefeldampf nach demselben Gesetze diffundirt, wie andere Gase. Eine Abweichung von diesem Gesetze scheint jedoch stattzufinden, wenn die atmosphärische Luft mit Joddämpfen vermischt ist und sich Dämpfe von Quecksilberjodid bilden.

Das Quecksilber ist, nach Wiggers, etwas in kochendem Wasser löslich. Kocht man 20 Unzen Wasser über 2 Unzen Quecksilber, so zeigt die decantirte Flüssigkeit zwar keine Reaction mit Schwefelwasserstoffgas und Zinnchlorür, allein nach Abdampfen derselben mit 10 Tropfen Salpetersäure bräunt sich der Rückstand schwach mit Schwefelwasserstoff. — Wenn man Wasser mit Quecksilber auf die Hälfte einkocht und decantirt, nach mehrtägigem Stehen abermals decantirt und dann auf ein Filter von dichtem Papier bringt, so bleiben auf diesem kleine Mengen von Quecksilber (Gmelin).

Das Quecksilber bleibt unverändert bei noch so langem Schütteln mit Sauerstoff, atmosphärischer Luft, Wasserstoffgas, Stickstoff, Stickoxydulgas, Stickoxydgas, Kohlensäure oder Weingeist; nur fremdartige, dem Quecksilber beigemischte Metalle oxydiren sich hierbei in Sauerstoff oder atmosphärischer Luft, wodurch ein graues, pulveriges Gemenge der fremden Metalloxyde mit fein vertheiltem metallischen Quecksilber entsteht. Dagegen lässt es sich durch Schütteln mit Wasser, Aether oder Terpentinöl, durch Reiben mit Schwefel, Schwefelantimon, Zucker, Fett u. s. w., auch im luftleeren Raume in ein graues Pulver, den *Aethiops per se*, verwandeln, welches aus kleinen, durch die Zwischenlagerung der fremden Stoffe getrennten Kügelchen besteht, die sich nach Entfernung der fremden Stoffe wieder zu laufendem

Quecksilber vereinigen. Man nennt diese Operation die Extinction oder das Tödten des Quecksilbers.

Chlorwasserstoffsäure, selbst wenn sie concentrirt ist, greift das Quecksilber auch beim Erhitzen nicht an. Salpetersäure löst in der Kälte das Quecksilber nach und nach auf und verwandelt es bei einem Ueberschusse von Säure in neutrales salpetersaures Quecksilberoxydul. Kocht man Salpetersäure mit einem Ueberschusse von Quecksilber, so wird letzteres ebenfalls nur in Oxydul, und zwar in basisch salpetersaures Quecksilberoxydul verwandelt, welches sich beim Erkalten krystallinisch abscheidet. Wendet man dagegen Salpetersäure im Ueberschusse an, so wird alles Quecksilber in salpetersaures Quecksilberoxyd verwandelt. Beim Erhitzen des Quecksilbers mit überschüssigem Königswasser erhält man Chlorid und salpetersaures Oxyd. Verdünnte Schwefelsäure greift in der Kälte das Quecksilber fast gar nicht an; kocht man aber Quecksilber mit concentrirter Schwefelsäure, so verwandelt sich dasselbe, unter Entwickelung von schwefliger Säure, in festes schwefelsaures Quecksilberoxyd. Bei Anwendung von wenig Schwefelsäure und wenn das Ganze nicht bis zum Sieden erhitzt wird, erhält man schwefelsaures Oxydul. Leitet man Chlorgas über gelinde erwärmtes Quecksilber, so verwandelt sich letzteres in Quecksilberchlorid. *Gr.*

Quecksilber, Bestimmung und Trennung von anderen Metallen. In Bezug auf das Verhalten des Quecksilbers gegen Reagentien siehe Artikel Quecksilberoxydulsalze, Quecksilberoxydsalze, Quecksilberchlorchlorür und Quecksilberchlorid. Um eine geringe Menge Quecksilber in Flüssigkeiten zu entdecken, welche organische Substanzen enthalten, bedient man sich häufig eines blanken Kupferbleches, welches in die Auflösung getaucht wird. Die Flüssigkeit muss in diesem Falle neutral, oder wenigstens nicht zu sauer seyn; aber auch aus einer alkalischen Lösung lässt sich das Quecksilber durch Kupfer niederschlagen; im Uebrigen darf die Auflösung ganz dunkel gefärbt seyn und organische Substanzen jeglicher Art in Auflösung enthalten. Das Kupfer überzieht sich nach einiger Zeit, auch bei Gegenwart der geringsten Spuren Quecksilbers, mit einem grauen Ueberzuge, welcher, mit Papier oder Wolle gerieben, eine scheinbare Versilberung des Kupfers bewirkt, die jedoch bei gelindem Erhitzen wieder verschwindet. War die Menge des Quecksilbers ausserordentlich gering, so schimmert die eigenthümliche Farbe des Kupfers durch; es ist alsdann rathsam, an einigen Stellen durch Erhitzen die Farbe des Kupfers wieder hervorzubringen, wodurch die geringe Versilberung an den nicht erhitzten Stellen des Kupfers deutlicher hervortritt.

Zur Entdeckung sehr geringer Mengen eines in einer Flüssigkeit aufgelösten Quecksilbersalzes bedient man sich auch häufig folgender Methode. Man umwickelt einen Streifen von reinem Goldblech, oder einen dicken Golddraht spiralförmig mit einem dünnen Streifen von Stanniol, und taucht denselben in die zu prüfende Flüssigkeit, nachdem letztere durch einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure vorher angesäuert wurde. Nach einiger Zeit, oft, wenn die Quecksilbermenge sehr unbedeutend ist, erst nach mehreren Stunden, giebt sich seine Gegenwart durch eine Bleichung des Goldes zu erkennen. Man braucht nur dar-

auf das Gold zu erhitzen, um sich durch die Verflüchtigung des Quecksilbers sicher von der Anwesenheit desselben zu überzeugen. So empfindlich auch diese Methode ist, so kann sie, nach Orfila, dennoch manchmal irre leiten. Mit der Zeit nämlich löst sich etwas Zinn auf, welches sich wiederum reducirt, und das Gold, auch bei Abwesenheit von Quecksilber, weiss färbt; beim Erhitzen kann alsdann das Gold manchmal seine gelbe Farbe wieder erhalten. Besser ist es daher, das Gold nicht zu erhitzen, sondern es mit etwas concentrirter Chlorwasserstoffsäure zu digeriren. Rührte die weisse Farbe des Goldes von reducirtem Zinn her, so wird letzteres von der Säure aufgelöst, Quecksilber dagegen verschwindet durch die Säure nicht. Man bringt dann das Gold in eine enge, an einem Ende zugeschmolzene Glasröhre, und erhitzt es, wobei sich deutlich wahrnehmbar etwas Quecksilber sublimirt und das Gold seine gelbe Farbe wieder erhält. Bedient man sich jedoch statt des Zinns eines reinen Eisendrahtes, so ist man dieser Vorsichtsmaassregeln überhoben; denn in diesem Falle kann ein weisser Ueberzug des Goldes nur vom Quecksilber herrühren. Vermittelst dieser kleinen galvanischen Kette lassen sich indessen sehr geringe Mengen von Quecksilber nicht mit vollkommenster Gewissheit erkennen. Die Bleichung des Goldes erfolgt zwar bei den kleinsten Mengen, allein wie bereits erwähnt wurde, kann diese auch bisweilen in anderen Ursachen begründet seyn. Rührte die Bleichung des Goldes von ausserordentlich kleinen Quantitaten von Quecksilber her, so lassen sich doch in vielen Fällen, wenn man das Gold in einem kleinen Kölbchen erhitzt, und es auch dadurch seine ursprüngliche gelbe Farbe wieder erhalten hat, kleine Quecksilberkügelchen im Halse des Kölbchens nicht mit Sicherheit wahrnehmen. Besonders aber muss hervorgehoben werden, dass durch die erwähnte kleine galvanische Kette selten die ganze Menge des Quecksilbers aus einer Flüssigkeit ausgeschieden wird, wenn die Kette nicht sehr lange mit der Flüssigkeit in Berührung gewesen und die Oberfläche des Goldbleches nicht sehr gross ist. Eine grössere Sicherheit wird erzielt, wenn man die zu untersuchende Flüssigkeit durch eine galvanische Batterie zersetzt, deren positiver Pol eine Platte von Platin und deren negativer eine Goldplatte bildet, an welche letztere sich das Quecksilber vollständig anlegt.

Bei weitem zweckmässiger und sicherer ist es, die kleinsten Mengen des in einer Substanz enthaltenen Quecksilbers durch Schwefelwasserstoffgas in Schwefelquecksilber zu verwandeln. Da indessen letzteres, bei Gegenwart gewisser organischer Substanzen, oft lange in der Flüssigkeit suspendirt bleibt, und sich dann nur schwierig oder gar nicht filtriren lässt, so muss man vor der Fällung mit Schwefelwasserstoffgas die organischen Substanzen in der Flüssigkeit wenigstens zum grössten Theile zerstören. Dies geschieht durch Salpetersäure, oder noch besser, nachdem man die Flüssigkeit durch Chlorwasserstoffsäure angesäuert hat, durch Digeriren mit chlorsaurem Kali oder Chlorkalk und Verjagen des überschüssigen Chlors. Auch wenn die Menge des aufgelösten Quecksilbers sehr gering gewesen ist, wird dasselbe durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelquecksilber gefällt, welches sich gut filtriren und auswaschen lässt. Mengt man den Niederschlag nach dem Trocknen mit Soda, so kann man das Quecksilber metallisch verflüchtigen, und die Kügelchen desselben durch die Loupe im Halse des Kölbchens erkennen.

Nach Morgan soll man zur Nachweisung sehr kleiner Mengen von Quecksilber die zu prüfende Verbindung in eine concentrirte Lösung von Jodkalium bringen, welche sich auf einer blanken Kupferfläche befindet; es würde sich sogleich ein silberglänzender Fleck zeigen. — Lassaigne empfiehlt, zweifelhafte Spuren condensirten Quecksilberdampfes den Dämpfen von Jod auszusetzen, wobei sich leicht erkennbares rothes Quecksilberjodid erzeuge.

Hat man grosse Mengen einer organischen Substanz, wie dies bei gerichtlichen Untersuchungen der Fall seyn kann, in festem oder breiartigem Zustande auf Quecksilber zu untersuchen, so kann man sich vortheilhaft folgender Methode bedienen, welche sehr genaue Resultate liefert. Man mengt die trockene Substanz mit dem drei- bis vierfachen Gewichte kohlensauren Natrons oder kohlensauren Kalis, bringt das Gemenge in eine Retorte, welche aber nur bis zum dritten oder vierten Theile ihres Inhalts damit angefüllt seyn darf, und befeuchtet das Ganze mit so viel Wasser, dass das Gemenge einen dicken Brei bildet. Ist die auf Quecksilber zu untersuchende Substanz breiartig, so mengt man sie mit dem kohlensauren Alkali und trocknet sie dann bei sehr gelinder Temperatur, um die getrocknete Masse in die Retorte schütten zu können; oder man kann auch die breiartige Substanz gleich in die Retorte bringen und dann das kohlensaure Alkali hinzufügen. Alsdann verbindet man den Hals der Retorte mittelst eines durchbohrten Korkes mit einer Vorlage und erhitzt die Retorte allmälig so stark, dass der Boden derselben rothglühend wird. Die Masse steigt gewöhnlich bedeutend, und man muss deshalb sehr darauf achten, dass sie nicht übersteigt. Nach dem Erkalten sprengt man den Hals der Retorte dicht bei der Wölbung derselben ab, und theilt ihn der Länge nach ebenfalls durch Sprengen mit einer Sprengkohle. Die innere Wandung der Retorte ist mit einem zähen, braunen, empyreumatischen Oele bedeckt, und ungefähr einen Zoll von der Wölbung der Retorte entfernt sind dann die Quecksilberkügelchen wahrnehmbar. Am sichersten lassen sich diese erkennen, wenn man mit dem Finger auf der Stelle streicht, wo man die Quecksilberkügelchen wahrzunehmen glaubt; auf dem Finger kann man alsdann schon durch das blosse Auge, oder besser durch die Loupe, die Kügelchen leicht erkennen. Es ist dies deshalb nöthig, weil man bei nicht gehöriger Erfahrung leicht kleine Luftbläschen in dem zähen Oele auf dem Glase für Quecksilberkügelchen halten kann. Wenn nur sehr kleine Mengen Quecksilber in der organischen Substanz enthalten waren, so findet man die ganze Quantität im Halse der Retorte und nichts davon in dem empyreumatischen Oele in der Vorlage. Fand sich im Halse der Retorte kein Quecksilber, so muss man das Oel in der Vorlage und die Stücke des Retortenhalses sammt dem auf denselben klebenden Oele mit Salpetersäure oder besser mit Chlorwasserstoffsäure, unter Zusatz von chlorsaurem Kali digeriren, um alsdann in der Auflösung das Quecksilber durch Schwefelwasserstoffgas zu fällen.

Durch alle angeführten Methoden überzeugt man sich nur von der Gegenwart des Quecksilbers überhaupt, erhält aber keinen Aufschluss darüber, in welcher Verbindung dasselbe in der untersuchten Substanz enthalten war. Bei gerichtlichen Untersuchungen ist es aber gerade von grosser Wichtigkeit zu wissen, ob es als giftiges Chlorid oder als unschädliches Chlorür mit der organischen Substanz gemengt war. Die

Gegenwart des Quecksilberchlorids kann man in vielen Fällen auf die Art erkennen, dass man es durch Wasser, Weingeist oder Aether auszieht und in der resp. Auflösung durch die bekannten, charakteristischen Reagentien nachweist. Man wendet zum Ausziehen des Quecksilberchlorids Wasser an, wenn die organische Substanz darin unlöslich ist, Weingeist oder Aether dagegen, wenn diese nicht auf die organische Substanz einwirken. Ist diese sowohl in Wasser als auch in Weingeist unlöslich, so wendet man vorzugsweise letzteren an, wegen der bei weitem grösseren Löslichkeit des Quecksilberchlorids in Alkohol. Oft ist es auch zweckmässig, concentrirte Auflösungen von Chlornatrium oder Chlorammonium zur Ausziehung des Quecksilberchlorids anzuwenden, da dasselbe hierin weit löslicher ist als in blossem Wasser.

Man findet häufig angegeben, dass durch Einwirkung von organischen Substanzen auf eine Quecksilberchloridlösung Quecksilberchlorür und metallisches Quecksilber erzeugt würden. Dies ist jedoch nur selten und zwar vorzugsweise nur bei Zusatz eines feuerbeständigen Alkalis der Fall; es kann alsdann eine Reduction des Chlorids zu Oxydul und metallischem Quecksilber erfolgen. Oft bildet zwar eine Quecksilberchloridlösung weisse Niederschläge in Auflösungen organischer Substanzen, allein diese bestehen gewöhnlich aus einer Verbindung der organischen Substanz mit entstandenem Quecksilberoxyd, und enthalten kein Quecksilberchlorür, wie dies häufig angenommen wird.

Bei quantitativen Analysen bestimmt man das Quecksilber gewöhnlich im metallischen Zustande, indem man dasselbe durch Zinnchlorür, oder besser noch durch phosphorige Säure aus seinen Auflösungen reducirt. Es ist hierbei gleichgültig, in welcher Form oder Verbindung das Quecksilber in der Auflösung enthalten ist; ferner darf die Auflösung freie Chlorwasserstoffsäure, verdünnte Schwefelsäure oder andere Säuren, aber keine freie Salpetersäure enthalten. Da das Quecksilber aus allen unlöslichen Quecksilberoxyd- und Oxydulsalzen, sowie aus den unlöslichen Quecksilberchloridverbindungen, nicht aber aus den Schwefelverbindungen, durch Zinnchlorür vollkommen regulinisch dargestellt werden kann, so ist es auch nicht einmal in allen Fällen nöthig, dass die zu analysirende quecksilberhaltige Substanz löslich in Wasser oder in Chlorwasserstoffsäure ist.

Bei der Reduction durch Zinnchlorür verfährt man auf folgende Art: Ist die quecksilberhaltige Substanz unlöslich, so übergiesst man sie in einem Kolben mit concntrirter Chlorwasserstoffsäure, und setzt dann eine concentrirte Auflösung von Zinnchlorür hinzu, welche man vorher mit so viel Chlorwasserstoffsäure versetzt hat, dass sie dadurch vollkommen klar geworden ist. Hierauf wird das Ganze nur einige Minuten lang gekocht, und der Kolben verkorkt erkalten gelassen. Das vollständig reducirte Quecksilber setzt sich als ein schwarzer, aus fein zertheilten Kügelchen bestehender Niederschlag ab, welche letztere sich bei längerem Kochen zu grösseren Kugeln vereinigen. Nach dem vollständigen Erkalten giesst man die klare Flüssigkeit ab, und wäscht die Quecksilberkugeln, ohne zu filtriren, so lange mit salzsäurehaltigem Wasser, bis sie von allen fremden aufgelösten Substanzen befreit sind. Nun schüttelt man das mit Wasser benetzte Quecksilber in einem tarirten Porcellantiegel und trocknet dasselbe vor dem Wägen vollständig. Diese Operation darf nur an der Luft, und nicht an einem er-

wärmten Orte bewirkt werden. Erhitzt man den schwarzen Niederschlag nur einige Minuten mit Chlorwasserstoffsäure, so wird dadurch die Bildung grösserer Quecksilberkugeln wesentlich beschleunigt. Die inneren Wandungen der Gefässe, in welchen man die Reduction vornimmt, müssen vollkommen frei von Fett seyn, da man im anderen Falle keine vollkommen metallisch aussehenden Quecksilberkügelchen erhält.

Die Bestimmung des Quecksilbers auf diese Weise wird jedoch unsicher, sobald in der Flüssigkeit Salpetersäure enthalten ist. Diese muss daher stets vorher durch concentrirte Chlorwasserstoffsäure zerstört werden. Ist aber die Menge der vorhandenen Salpetersäure bedeutend, so thut man besser, dass Quecksilber durch Schwefelwasserstoffgas zu fällen und die Menge desselben aus dem erhaltenen Schwefelquecksilber zu bestimmen.

Bei der Reduction des Quecksilbers mittelst phosphoriger Säure verfährt man ebenso, wie bei der Reduction durch Zinnchlorür. Man erhält hierbei leichter grosse Quecksilberkugeln; auch schadet die Gegenwart von Salpetersäure hierbei nicht, wenn nur ein hinlängliches Uebermaass von phosphoriger Säure zugesetzt worden ist. Der einzige Uebelstand, welcher dieses Verfahren weniger praktisch macht, ist der, dass man sich die phosphorige Säure nicht so leicht und so wohlfeil wie das Zinnchlorür in grossen Mengen verschaffen kann.

Bei der Bestimmung des Quecksilbers im metallischen Zustande ist ein geringer Verlust nicht zu vermeiden. Man hat deshalb vorgeschlagen, das Quecksilber in Auflösungen so zu bestimmen, dass man es in Chlorür verwandelt, welches auf einem gewogenen Filter getrocknet und dann seinem Gewichte nach sehr genau bestimmt werden kann. Man verfährt dabei folgendermaassen: Ist das Quecksilber in einem Amalgame zu bestimmen, so löst man dasselbe in Königswasser; ist es in einer salpetersauren Auflösung als Oxyd enthalten, so fügt man derselben Chlorwasserstoffsäure hinzu, und sättigt in beiden Fällen die Lösung mit Kalihydrat, jedoch so, dass dieselbe etwas sauer bleibt; darauf giebt man eine Lösung von ameisensaurem Alkali zu, und setzt das Ganze einige Tage lang einer Temperatur von 60° bis 80° C. aus, bei welcher, nach v. Bonsdorff, das Quecksilber als Chlorür sich vollständig ausscheidet. Man muss sich aber wohl hüten, die Temperatur über 80° C. hinaus zu erhöhen, weil bei der Siedhitze des Wassers das Quecksilberoxyd zu Metall reducirt werden würde. Das erhaltene Chlorür wird auf einem gewogenen Filter filtrirt und das Filtrat, nach erneutem Zusatz von ameisensaurem Alkali, einen Tag lang der erwähnten Temperatur ausgesetzt, wobei sich in vielen Fällen noch etwas Chlorür abscheidet. Das Quecksilberchlorür darf nur bei sehr gelinder Temperatur getrocknet werden.

Ist das Quecksilber als Oxyd oder Chlorid in Auflösung, so kann man die Menge desselben sehr genau als Schwefelquecksilber bestimmen, welches auf einem gewogenen Filter im Wasserbade getrocknet und dann dem Gewichte nach bestimmt wird. Diese Bestimmung kann jedoch ungenau werden, wenn in der Auflösung Eisenoxyd enthalten war, weil man in diesem Falle Schwefelquecksilber gemengt mit Schewfel erhält; dasselbe findet Statt bei einem grossen Ueberschusse freier Salpetersäure.

Um sich in jedem Falle von der Reinheit des Schwefelquecksil-

bers zu überzeugen, bringt man es, nach dem Auswaschen, noch feucht, mit dem Filter in eine mit einem Glasstöpsel verschliessbare Flasche, übergiesst es mit etwas verdünnter Chlorwasserstoffsäure und leitet entweder einen langsamen Strom von Chlorgas hinein oder setzt nach und nach chlorsaures Kali hinzu. Das hierbei gebildete Quecksilberchlorid bleibt in der Flüssigkeit gelöst, während ein Theil des Schwefels zu Schwefelsäure oxydirt wird, ein anderer Theil aber ungelöst bleibt. Sobald derselbe eine reine gelbe Farbe angenommen hat, wird das Ganze so lange sehr gelinde erwärmt, bis das freie Chlor verschwunden ist; darauf filtrirt man nach dem Erkalten ab, und bestimmt in dem Filtrate das Quecksilber auf die eine oder andere bereits angegebene Weise.

Eine andere Methode der Bestimmung des Quecksilbers, welche indessen nur bei der grössten Behutsamkeit einigermaassen genaue Resultate liefert, ist die, das Quecksilber von anderen Bestandtheilen durch Destillation zu trennen. Die quecksilberhaltige Substanz wird in einer kleinen Retorte gewogen, mit Kalk oder einem Gemenge von Kalk und kohlensaurem Alkali gemischt und mit der Vorsicht erhitzt, dass das Glas nicht erweicht oder gar schmilzt. Das destillirte Quecksilber sammelt sich auf dem Boden einer kleinen abgekühlten Vorlage, die soviel Wasser enthält, dass die Mündung des zu einer Röhre ausgezogenen Retortenhalses dicht über die Oberfläche desselben reicht. — Bei sehr flüchtigen Quecksilberverbindungen ersetzt man die Retorte durch eine ungefähr einen Fuss lange, an einem Ende zugeschmolzene Glasröhre von schwer schmelzbarem Glase. In diese bringt man zuerst eine Zoll lange Schicht von kohlensaurem Kalk, darauf das Gemenge und zuletzt wieder eine Lage Kalk oder kohlensauren Kalk; man biegt dann das vordere ausgezogene Ende in einem stumpfen Winkel, legt eine Vorlage mit Wasser vor, und erhitzt in einem Verbrennungsofen, mit Beobachtung derselben Vorsichtsmaassregeln, wie bei einer organischen Analyse.

Bei Analysen von Amalgamen mit nicht flüchtigen Metallen findet man die Menge des Quecksilbers sehr genau durch Glühen der Legirung aus dem Gewichtsverluste. — Hat man in einer Lösung Quecksilberoxydul, so verwandelt man dasselbe in Chlorür und verfährt nach einer der angeführten Methoden. — Sollen in einer Auflösung, in welcher Quecksilberoxyd und Oxydul zusammen vorkommen, beide quantitativ bestimmt werden, so verdünnt man die Lösung mit vielem Wasser, fällt das Oxydul durch Chlorwasserstoffsäure als Chlorür und bestimmt es als solches dem Gewichte nach. Aus dem Filtrate fällt man darauf das Oxyd nach einer der angegebenen Methoden. — Ist die zu untersuchende Substanz in Wasser unlöslich, so behandelt man sie in der Kälte mit sehr verdünnter Chlorwasserstoffsäure, wodurch in den meisten Fällen das Quecksilberchlorür unlöslich zurückbleibt.

Nach Marignac ist es vortheilhafter, das Quecksilber in den salpetersauren Salzen seiner Oxyde in der Form von Oxyd zu bestimmen, als durch Reduction mittelst Zinnchlorür oder phosphoriger Säure. Man erhitzt das Salz in einer Glasröhre, deren eines zu einer Spitze ausgezogene Ende in Wasser taucht, während das andere mit einem Gasometer in Verbindung steht, mittelst dessen man während des Erhitzens trockene Luft durchleitet. Hierdurch wird das Salz vollständig zersetzt, ohne dass man die dazu nöthige Temperatur übersteigt.

Hinterberger[1]) hat ein Verfahren angegeben, das Quecksilber in organischen Verbindungen quantitativ zu bestimmen, welches im Wesentlichen darin besteht, dass ein etwa 2 Zoll langes und leeres Stück des vorderen mit dem Chlorcalciumrohre verbundenen Endes der Verbrennungsröhre aus dem Ofen herausragt, wo sich dann bei der Verbrennung, ungefähr $^2/_3$ Zoll vom Schutzblech und $^1/_3$ Zoll vom Korke entfernt, das Quecksilber ansetzt. Dieses nach der Verbrennung sorgfältig abgesprengte Röhrenstück wird mit und ohne Quecksilber gewogen; im Chlorcalciumrohre sammeln sich in der Regel auch noch 2 bis 8 Milligramme Quecksilber an, welche man nach der vollständigen Absorption des Wassers durch das Chlorcalcium herausnimmt. (Dieses Verfahren ist schon früher von Bunsen in Anwendung gebracht und als zweckmässig empfohlen; s. Annal. d. Chemie Bd. XLVI, S. 40. Die Red.)

Die Trennung des Quecksilbers von den Alkalien, alkalischen Erden, sowie von den aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoffgas nicht fällbaren Metallen geschieht am einfachsten durch Schwefelwasserstoffgas aus einer sauren Auflösung. Von den übrigen, ebenfalls aus saurer Lösung durch jenes Reagens fällbaren, aber nicht flüchtigen Metalloxyden, kann man das Quecksilber durch Verflüchtigen trennen. — Die Trennung des Silberoxydes vom Quecksilberoxyde geschieht sehr vollständig durch Chlorwasserstoffsäure, sowie, nach Haidlen und Fresenius, durch Cyankalium. Im letzteren Falle fügt man so lange Cyankalium hinzu, bis der entstandene Niederschlag wieder vollständig aufgelöst worden ist; auf Zusatz von Salpetersäure scheidet sich das Cyansilber unlöslich ab und in dem Filtrate kann das Quecksilber als Schwefelquecksilber bestimmt werden. — Auf ähnliche Weise lässt sich durch Cyankalium das Quecksilberoxyd von Kupferoxyd, Bleioxyd, Wismuthoxyd und Cadmiumoxyd trennen.

Will man das Quecksilberoxyd im Allgemeinen von nicht flüchtigen Oxyden trennen, und die Menge desselben nicht aus dem Gewichtsverluste, sondern direct bestimmen, so verwandelt man alles in Schwefelmetalle, darauf diese durch Chlorgas in Chlormetalle und Chlorschwefel und treibt das Quecksilberchlorid vom nicht flüchtigen Chlormetall ab. Zu diesem Zwecke bringt man von den auf einem gewogenen Filter getrockneten, und ihrem Gewichte nach bestimmten Schwefelmetallen eine hinreichende Menge in die Kugel einer Kugelröhre, deren Gewicht man vorher bestimmt hat, und wägt nun wieder. Das eine Ende der Röhre wird etwas umgebogen und in eine Waschflasche mit Wasser bis dicht oberhalb des Wasserspiegels eingebracht, zur Vorsorge verbindet man mit der erwähnten Waschflasche noch eine zweite; das andere Ende steht mittelst einer Chlorcalciumröhre mit einem Chlorentwickelungsapparate in Verbindung. Sobald der ganze Apparat mit Chlorgas erfüllt ist, erwärmt man die Schwefelmetalle in der Kugel sehr gelinde; zuerst entwickelt sich Chlorschwefel, welcher in die Waschflasche fliesst und durch das Wasser zersetzt wird; die Metalle verwandeln sich alle in Chlormetalle und das flüchtige Quecksilberchlorid setzt sich, nicht weit von dem Winkel der Glasröhre in spiessigen Krystallen an, welche man, um ein Verstopfen der Röhre zu verhüten, durch die Flamme einer kleinen Spirituslampe immer wei-

[1]) Wien. Acad. Bericht Bd. VII, S. 443 (1851 October). — Jahresber. von Liebig und Kopp, 1851, S. 638.

ter von der Kugel wegtreibt. Sobald sich keine neuen Krystalle mehr sublimiren, hört man mit dem Erwärmen der Kugel auf. Nach dem Erkalten schneidet man den Theil der Glasröhre ab, in welchem sich sublimirte Krystalle befinden, spült letztere mit Wasser in die vorgelegte Flasche und löst dieselben in dem darin befindlichen Wasser auf, indem man die Flasche verschlossen an einen mässig warmen Ort stellt. Nach dem Erkalten filtrirt man von dem ungelösten, von der Zersetzung des Chlorschwefels herrührenden Schwefel ab, und bestimmt in dem Filtrate das Quecksilber nach einer der angeführten Methoden. *Gr.*

Quecksilberäther nannte John eine Auflösung von Quecksilberchlorid in Schwefeläther. *Gr.*

Quecksilberäthyl s. **Quecksilberradicale, organische.**

Quecksilberamid s. **Quecksilberbasen.**

Quecksilberbasen[1]. Thénard und Fourcroy, sowie Millon haben nachgewiesen, dass durch Vereinigung des Quecksilberoxyds, und vorzugsweise der gelben Modification, mit Ammoniak eine eigenthümliche salzfähige Base entsteht, welche mit Säuren krystallisirbare Salze liefert. Diese Base, das Mercuramin, hat im Hydratzustande die empirische Zusammensetzung: $4\,HgO, H_3N + 2\,HO$, bei 120° C. getrocknet: $3\,HgO + HgH_2N$. Man nahm bislang in diesem Körper die Existenz eines Quecksilberamids, HgH_2N, an, welches in Verbindung mit 3 Aeq. Quecksilberoxyd diesen basischen Körper bilde. Schrötter hatte versucht, die sogenannten Amidverbindungen des Quecksilbers als vielfache von Quecksilberoxydul oder Oxyd, Quecksilberchlorür oder Chlorid zu betrachten, in welchen 1 oder mehrere Aequivalente des Sauerstoffes oder Chlors durch Amid vertreten sind, und hierauf eine entsprechende neue Nomenclatur dieser Verbindungen gegründet. Allein seit in den letzten Jahren durch die klassischen Untersuchungen Hofmann's über die Ammoniake die Rolle des in denselben enthaltenen Wasserstoffs in ein helleres Licht gestellt wurde, indem derselbe gezeigt hat, dass der Wasserstoff ganz oder theilweise durch Elemente, wie durch zusammengesetzte Körper vertreten werden kann, ist man zu der Ansicht gelangt, dass das Mercuramin als ein Ammoniumoxyd zu betrachten sey, worin der Wasserstoff ganz oder zur Hälfte durch Quecksilber substituirt ist. In diesem Sinne kann man das Mercuramin betrachten entweder als eine Verbindung von Bimercurammoniumoxyd mit Quecksilberoxyd: $\left.\begin{matrix}Hg_2\\H_2\end{matrix}\right\}NO.HO + 2\,HgO$, oder als Tetramercurammoniumoxyd + Wasser: $Hg_4NO.HO + 4\,HO$. Vgl. übrigens den Artikel: „Basen, organische", Suppl. S. 467 u. 474. — Hirzel spricht sich in seiner neuesten Untersuchung über die Einwirkung des Ammoniaks auf Quecksilberoxyd für die schon von Rammelsberg angedeutete Ansicht aus, alle sogenannte Amidverbindungen des Quecksilbers als Stickstoffquecksilber-Verbindungen zu betrachten. Bei der Einwirkung von wässerigem Ammoniak oder Ammoniakverbindungen auf Quecksilberoxyd treten nämlich, nach Hirzel, stets 3 Aeq. HgO mit 1 Aeq. H_3N in Wechselwirkung, unter Bildung von 1 Aeq.

[1] Literatur s. unter Quecksilber.

Stickstoffquecksilber, Hg_3N, und 3 Aeq. Wasser. Dieses Stickstoffquecksilber vereinigt sich dann mit verschiedenen Mengen von Quecksilberoxyd zu eigenthümlichen, 2 Aeq. Constitutionswasser enthaltenden Basen, von welchen er die eine: $HgO\,(Hg_3N, 2\,HO)$, als Monoxymercurazotin, die andere: $3\,HgO\,(Hg_3N, 2\,HO)$, als Trimercurazotin bezeichnet. Die neu gebildete Base nimmt zugleich die Säure auf, welche zuerst an das Ammoniak gebunden war. In den meisten Fällen entsteht, nach Hirzel, das Monoxymercurazotin. — Ganz ähnlich gepaarte Basen können entstehen bei der Einwirkung des Quecksilberchlorids auf Stickstoffquecksilber, oder des Quecksilberoxyds auf Salmiak, oder des Ammoniaks auf Quecksilberchlorid in der Wärme.

Nach den bis jetzt vorliegenden Untersuchungen lassen sich folgende vier Quecksilberammoniumradicale annehmen:

Mercurammonium $= \left.\begin{matrix}Hg\\H_3\end{matrix}\right\} N$.

Bimercurammonium $= \left.\begin{matrix}Hg_2\\H_2\end{matrix}\right\} N$.

Trimercurammonium $= \left.\begin{matrix}Hg_3\\H\end{matrix}\right\} N$; bekannt ist bereits das Trimercuramin $= Hg_3N$.

Tetramercurammonium $= Hg_4N$.

Mercurammonium.

Formel: $\left.\begin{matrix}Hg\\H_3\end{matrix}\right\} N$; hypothetisches Radical, welches sich in den folgenden Verbindungen annehmen lässt.

Mercurammoniumbromür: $\left.\begin{matrix}Hg\\H_3\end{matrix}\right\} NBr$, syn. Quecksilberbromid-Ammoniak, entsteht beim gelinden Schmelzen von Quecksilberbromid in Ammoniakgas; das Bromid nimmt hierbei ungefähr 3,41 Proc. Ammoniak auf. Wasser zieht aus der Verbindung Jodammonium und hinterlässt ein gelbes Pulver, welches mit wässerigem Schwefelkalium, nicht aber mit Kalilauge Ammoniak entwickelt.

Mercurammoniumbromür-Quecksilberbromid: $\left.\begin{matrix}Hg\\H_3\end{matrix}\right\} NBr + HgBr$, Quecksilberbromid-Ammoniak, entsteht beim Sättigen des Quecksilberbromids mit Ammoniakgas und bildet ein weisses, in Wasser und Weingeist unlösliches, in Ammoniak wenig lösliches Pulver, welches beim Erhitzen in Stickstoff, Ammoniakgas, Wasserdampf und sich sublimirendes Quecksilberbromür zerfällt.

Mercurammoniumchlorür: $\left.\begin{matrix}Hg\\H_3\end{matrix}\right\} NCl$, syn. Quecksilberchlorid-Ammoniak, (Mitscherlich's Granatdodekaëder). Diese Verbindung wird erhalten, wenn zu einer mit Ammoniakflüssigkeit vermischten und zum Sieden erhitzten Salmiaklösung tropfenweise so lange Quecksilberchloridlösung setzt, als sich der entstehende Niederschlag wieder auflöst; sie scheidet sich beim Erkalten in Granatdodekaëdern aus. Die Krystalle verlieren bei gelinder Wärme die Hälfte ihres Ammoniaks, so dass die folgende Verbindung zurückbleibt (Mitscherlich).

Mercurammoniumchlorür-Quecksilberchlorid: $\left.\begin{matrix}Hg\\H_3\end{matrix}\right\} NCl + HgCl$, syn. Quecksilberchlorid-Ammoniak. Erwärmt man

Quecksilberchlorid gelinde in einem Strome von Ammoniakgas, so wird letzteres absorbirt, und die enstehende, obige Verbindung schmilzt durch die Wärme, welche bei deren Bildung frei wird. Bequemer noch erhält man das Mercurammoniumchlorür-Quecksilberchlorid durch Destillation von Quecksilberoxyd und Salmiak (Mitscherlich).

Mercurammoniumjodür: $\left\{\begin{matrix}Hg\\ H_3\end{matrix}\right\}$ NI, syn. Quecksilberjodid-Ammoniak Das rothe Quecksilberjodid absorbirt 1 Aeq. Ammoniakgas, und bildet damit diese weisse Verbindung, welche an der Luft Ammoniak verliert, und sich wieder in Quecksilberjodid verwandelt (H. Rose).

Mercurammoniumjodür-Quecksilberjodid: $\left\{\begin{matrix}Hg\\ H_3\end{matrix}\right\}$ NI + HgI, syn. Quecksilberjodid-Ammoniak. Uebergiesst man Quecksilberjodid mit Ammoniakflüssigkeit, so erhält man diese Verbindung als ein weisses, krystallinisches Pulver; im Ueberschusse von Ammoniak löst sich die Doppelverbindung auf, mit Zurücklassung eines braunen Pulvers von Mercuraminjodür, und schiesst beim Verdampfen der Lösung in kleinen Krystallen an. An der Luft verliert die Verbindung sehr schnell das Ammoniak; auch Wasser und Säuren wirken zersetzend darauf ein (Caillot und Corriol, Rammelsberg).

Bimercurammonium.

Bimercurammoniumchlorür: $\left\{\begin{matrix}Hg_2\\ H_2\end{matrix}\right\}$ NCl; syn. *Mercurius praecipitatus albus*; siehe diesen Art. Bd. V, S. 187. — Das schwarze sogenannte Quecksilberamid-Quecksilberchlorür, $Hg_2 H_2 N + Hg_2 Cl$, liesse sich etwa als eine Verbindung von Bimercurammonium mit Quecksilberchlorür betrachten: $\left\{\begin{matrix}Hg_2\\ H_2\end{matrix}\right\}$ N + Hg_2 Cl oder als: $\left\{\begin{matrix}Hg_2\\ H_2\end{matrix}\right\}$ NCl + 2 Hg. Beim Erhitzen entweicht Stickstoff und Ammoniakgas, und ein Sublimat von Calomel und metallischem Quecksilber. Von kochendem Wasser wird die Verbindung nicht zersetzt.

Trimercurammonium.

Wird eine verdünnte und nicht sehr saure Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd in der Kälte mit sehr verdünntem Ammoniak versetzt, so entsteht ein milchweisser Niederschlag, welcher, nach Mitscherlich, basisch-salpetersaures Quecksilberoxyd-Ammoniak, $3 HgO, H_3 N . NO_5$, ist und den Namen Mitscherlich's ammoniakalisches basisches Salz führt. Dasselbe liesse sich aber auch als das salpetersaure Salz des Trimercurammoniumoxydes betrachten und würde nach der Formel: $\left\{\begin{matrix}Hg_3\\ H\end{matrix}\right\}$ NO, $2 HO . NO_5$ zusammengesetzt seyn. Eben so gut kann dasselbe auch basisch-salpetersaures Mercurammoniumoxyd seyn = $\left\{\begin{matrix}Hg\\ H_3\end{matrix}\right\}$ $NO . NO_5 + 2 HgO$.

Tetramercurammonium.

Die rothe, von Mitscherlich durch Erhitzen des weissen Präcipitats erhaltene Substanz lässt sich als eine Verbindung von Tetramer-

curammoniumchlorür mit Quecksilberchlorid, $Hg_4NCl + HgCl$, ansehen. Die kleinen rothen Krystallschuppen zerfallen, über den Siedepunkt des Quecksilbers erhitzt, in Stickstoff, Calomel und Quecksilber. Kochende Chlorwasserstoffsäure zersetzt die Verbindung in Salmiak und Aetzsublimat; kochende concentrirte Salpetersäure, verdünnte Schwefelsäure, sowie Alkalien und Wasser sind ohne Wirkung darauf.

Mercuramin.

Syn.: Quecksilberoxyd-Ammoniak, Thénard's Knallquecksilber, Quecksilberoxyamidid ($3HgO, HgH_2N$). Formel der wasserfreien Basis $= \left.\begin{matrix}Hg_2\\H_2\end{matrix}\right\} NO + 2\,HgO$ oder $Hg_4NO, 2\,HO$, der wasserhaltigen $= \left.\begin{matrix}Hg_2\\H_2\end{matrix}\right\} NO.HO + 2\,HgO$ oder $Hg_4NO.HO + 4\,HO$. Welche von beiden Betrachtungsweisen der Wahrheit am nächsten kommt, muss durch das genauere Studium dieser Basis und ihrer Salze entschieden werden.

Das Mercuramin wird, nach Millon, erhalten bei der Behandlung von Quecksilberoxyd mit Ammoniakflüssigkeit, welche frei von Kohlensäure und Chlorwasserstoffsäure ist, oder auch durch Erhitzen eines der Salze dieser Basis mit kaustischem Alkali. Wendet man bei der ersteren Methode die gelbe, auf nassem Wege dargestellte Modification des Quecksilberoxyds an, so erfolgt die Einwirkung des Ammoniaks augenblicklich; die gelbe Farbe des Oxyds blasst sehr ab; das Product ist amorph und gleicht ganz und gar dem nach der zweiten Methode dargestellten Mercuramin. Das rothe Quecksilberoxyd dagegen widersteht der Einwirkung des Ammoniaks einige Zeit; die rothe Farbe verändert sich dann sehr allmälig und geht nach 5 bis 6 Tagen, unter öfterem Erneuern des Ammoniaks, in ein dunkles Gelb über. Das auf diese Art erhaltene Mercuramin hat noch ganz die krystallinische Beschaffenheit des rothen Quecksilberoxyds beibehalten. Nach dem Auswaschen mit Wasser presst man die Masse zwischen Fliesspapier und erhält durch Trocknen über Schwefelsäure unter der Glocke der Luftpumpe zuletzt die braungefärbte wasserfreie Basis. Dieses Austrocknen kann bei 130° C. sehr rasch ohne Zersetzung geschehen. Nimmt man das Austrocknen unter einer Glocke über Aetzkalk vor, so erhält man die gelbe wasserhaltige Basis. Das aus der gelben Modification des Quecksilberoxyds dargestellte Mercuramin lässt sich viel leichter und schneller entwässern, als das aus der rothen Modification erhaltene.

Das Mercuramin besitzt im wasserfreien Zustande eine dunkelbraune, im wasserhaltigen eine gelbe Farbe. Die wasserfreie Basis lässt sich an der Luft unverändert aufbewahren, die wasserhaltige dagegen zieht aus der Luft mit der grössten Begierde Kohlensäure an und wird weiss, indem sie sich in kohlensaures Mercuramin verwandelt. Die wasserhaltige Basis ist unlöslich in Wasser und Alkohol. Kalte Kalilösung ist fast ohne Wirkung auf dieselbe; beim Kochen damit entwickelt sie Ammoniak, aber erst nach lange anhaltendem Kochen ist diese Zersetzung beendigt; die wasserfreie Verbindung wird nur durch Schmelzen mit Kalihydrat in Stickstoff, metallisches Quecksilber und Quecksilberoxyd zersetzt. Das Mercuramin treibt Ammoniak ebenso kräftig aus seinen Salzen aus, wie Kalk. In einer heissen Lösung von

salpetersaurem Ammoniak löst sich die Basis sehr leicht unter lebhafter Entwickelung von Ammoniakgas; aus dieser Lösung scheidet sich beim Erkalten eine reichliche Menge weisser Krystalle ab, welche durch Wasser in ein grünlich gelbes Pulver zersetzt werden. Ebenso leicht wird das Mercuramin von einer heissen Chlorammoniumlösung aufgenommen, unter Ammoniakentwickelung und Abscheidung eines weissen, in Wasser unlöslichen Pulvers.

Das Mercuramin ist eine starke Basis und verbindet sich mit constanten Mengen von Säure zu wohl charakterisirten Salzen. Die kaustischen Alkalien treiben es aus diesen Verbindungen aus, ohne jedoch eine Zersetzung der Basis bei gewöhnlicher Temperatur zu bewirken.

Arsensaures Mercuramin wird erhalten beim Kochen von Quecksilberoxyd mit einer Lösung von arsensaurem Ammoniak. Das Salz besitzt eine weisse Farbe.

Bromsaures Mercuramin: $\left\{\begin{matrix} Hg_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} NO,\ 2\,HgO\ .\ BrO_5$, oder $Hg_4NO,\ 2\,HO\ .\ BrO_5$. Dieses Salz entsteht, wenn man eine wässerige Lösung von bromsaurem Quecksilberoxyd mit etwas Ammoniak übersättigt; es schlägt sich alsdann in Gestalt eines sich langsam absetzenden Niederschlages zu Boden. Das Filtrat enthält bromsaures Ammoniak. Das bromsaure Mercuramin verpufft, selbst in sehr geringer Menge, beim Erhitzen in einer Glasröhre sehr heftig, wobei metallisches Quecksilber umhergeschleudert wird (Rammelsberg).

Mercuraminchlorür, $\left\{\begin{matrix} Hg_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} NCl + 2\,HgO$, oder $Hg_4\,NCl,\ 2\,HO$, syn. Quecksilberoxyaminchlorid. Wird erhalten, wenn man Bimercurammoniumchlorür (weisses Präcipitat) anhaltend mit kaltem Wasser auswäscht, oder noch besser, wenn man die Verbindung mit Wasser kocht. Die hierbei resultirende Verbindung von obiger Zusammensetzung ist ein gelbes, schweres, körniges Pulver. Die Bildung folgt nach der Gleichung: $2\left(\left\{\begin{matrix} Hg_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} NCl\right) + 2\,HO = \left(\left\{\begin{matrix} Hg_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} NCl + 2\,HgO\right) + H_4NCl$. Dieselbe Verbindung entsteht ferner durch Behandlung des Bimercurammoniumchlorürs mit Kali- und Natronlauge. Durch Behandlung mit Salmiak wird die gelbe Verbindung wieder weiss (Kane).

Chromsaures Mercuramin: $\left\{\begin{matrix} Hg_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} NO,\ 2\,HgO\ .\ CrO_3$, oder $Hg_4NO,\ 2\,HO\ .\ CrO_3$. Eine Lösung von chromsaurem Ammoniak wirkt in der Kälte auf Quecksilberoxyd nicht ein; beim Kochen verwandelt sie dasselbe in eine orangerothe Verbindung, $\left(\left\{\begin{matrix} Hg_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} NO + 2\,HgO\right) + 4\,(HgO\ .\ CrO_3)$, welche beim Kochen mit Kali kein Ammoniak entwickelt, beim Kochen mit wässerigem Jodkalium oder Schwefelkalium allen Stickstoff in Form von Ammoniak ausscheidet, und mit Ammoniak übergossen zu einer citrongelben Verbindung von obiger Zusammensetzung übergeht (Hirzel).

Essigsaures Mercuramin: $\left\{\begin{matrix} Hg_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} NO,\ 2\,HgO\ .\ C_4H_3O_3 + 2\,HO$, oder $Hg_4NO,\ 2\,HO\ .\ C_4H_3O_3 + 2\,HO$. Die durch Einwir-

kung von essigsaurem Ammoniak auf Quecksilberoxyd entstehende, krystallisirte Verbindung hinterlässt bei 100° C. ein gelblich weisses Pulver von der angegebenen Zusammensetzung (Hirzel).

Jodsaures Mercuramin: $\left\{\begin{matrix}Hg_2\\H_2\end{matrix}\right\}NO, 2\,HgO\,.\,IO_5 + H_4NO\,.\,IO_5$, oder $Hg_4NO, 2\,HO\,.\,IO_5 + H_4NO\,.\,IO_5$. Das jodsaure Salz ist bis jetzt noch nicht im freien Zustand dargestellt worden; beim Digeriren von jodsaurem Quecksilberoxyd mit kaustischem Ammoniak erhält man, nach Millon, ein Salz von nicht constanter Zusammensetzung, welches bei ungefähr 180° C. sich unter Verpuffung zersetzt unter Bildung von Quecksilberjodid.

Mercuraminjodür: $\left\{\begin{matrix}Hg_2\\H_2\end{matrix}\right\}NI + 2\,HgO$, oder $Hg_4NI, 2\,HO$. Diese Verbindung lässt sich auf mehrfache Weise erhalten. Erwärmt man Quecksilberjodid mit überschüssigem, concentrirtem Ammoniak, so geht die rothe Farbe zuerst in Hellroth und Weiss über, wird aber darauf bei 60° C. rasch braun und beim Kochen dunkel, dem Mineralkermes ähnlich. Das Filtrat hiervon setzt Nadeln von Quecksilberjodid-Ammoniak ab, während Jodammonium nebst etwas Quecksilberjodid gelöst bleiben: $4\,HgI + 4\,H_3N + 2\,HO = 3\,H_4NI + \left\{\begin{matrix}Hg_2\\H_2\end{matrix}\right\}NI + 2\,HgO$. Um hieraus die braune Verbindung rein zu erhalten, decantirt man die Flüssigkeit kochend, ehe die Krystallisation beginnt, und erhitzt den Rückstand öfters mit frischem Ammoniak zum Kochen, bis die decantirte Flüssigkeit beim Erkalten keine Krystalle mehr absetzt. — Das Mercuraminjodür lässt sich auch auf die Weise erhalten, dass man Quecksilberoxyd-Quecksilberjodid bis 180° C. erhitzt und Ammoniakgas darüber leitet. Es bildet sich hierbei Wasser; die Zersetzung wird durch die Gleichung: $3\,HgO + HgI + H_3N = \left\{\begin{matrix}Hg_2\\H_2\end{matrix}\right\}NI + 2\,HgO + HO$ veranschaulicht. — Oder man digerirt das Mercuraminchlorür, welches man schon beim Auswaschen des weissen Präcipitats erhält, mit 1 Aeq. wässerigen Jodkaliums: $\left\{\begin{matrix}Hg_2\\H_2\end{matrix}\right\}NCl + 2\,HgO + KI = \left\{\begin{matrix}Hg_2\\H_2\end{matrix}\right\}NI + 2\,HgO + KCl$.

Das Mercuraminjodür bildet ein braunes, ins Purpurrothe gehendes Pulver; bei 128° C. verliert es nur etwas hygroskopisches Wasser; beim stärkeren Erhitzen schmilzt es, bei abgehaltener Luft, zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit und entwickelt dann, unter heftiger Explosion mit blauem Lichte etwas Wasser, metallisches Quecksilber, Quecksilberjodid, Ammoniak und Stickgas, ohne einen Rückstand zu lassen. Mit wässerigem Schwefelbarium erhitzt, giebt das Mercuraminjodür allen Stickstoff in Form von Ammoniak aus. Von einer warmen wässerigen Jodkaliumlösung wird es unter Ammoniakentwickelung aufgenommen; in der Lösung befindet sich Quecksilberjodid-Kaliumjodür und freies Kali. In einem Strome von Chlorwasserstoffsäuregas färbt sich die Verbindung stellenweise gelb, unter Entwickelung weisser Nebel; in höherer Temperatur sublimiren sich Quecksilberjodid-Ammoniumjodür, Quecksilberchlorid, Salmiak und Ammoniumjodür. — Das Mercuraminjodür löst sich leicht in erwärmter Chlorwasserstoffsäure zu einer farblosen Flüssigkeit; aus der concentrirten Lösung scheiden sich beim

Erkalten rothe Krystalle von Quecksilberjodid und gelbe von Quecksilberchlorid-Quecksilberjodid aus (Rammelsberg).

Kohlensaures Mercuramin: $\left.\begin{matrix} Hg_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} NO, 2 HgO . CO_2 + HO$, oder $Hg_4NO, 2 HO . CO_2 + 2 HO$. Zur Darstellung desselben leitet man, nach Millon, einen Strom von Kohlensäure durch Wasser, worin das Mercuramin suspendirt ist. Kocht man, nach Hirzel, mit Wasser angeriebenes Quecksilberoxyd einige Zeit mit überschüssigem kohlensauren Ammoniak, so erhält man eine unlösliche, nach dem Trocknen gelblichweisse Verbindung, $2\left(\left.\begin{matrix} Hg_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} NO, 2 HgO . CO_2\right) + HO$, welche sich am Lichte grau färbt und beim Kochen mit Kali kein Ammoniak entwickelt, beim Kochen mit wässerigem Jodkalium oder Schwefelkalium dagegen allen Stickstoff als Ammoniak ausscheidet. Bei der Behandlung des Quecksilberoxyds mit einem Ueberschusse von kaltem, wässerigem, kohlensaurem Ammoniak erhielt Hirzel eine weisse pulverförmige Verbindung, $\left.\begin{matrix} Hg_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} NO, 2 HgO . CO_2 + HO$, welche sich am Lichte unter grauer Färbung rasch zersetzt.

Millon's kohlensaures Mercuramin bildet ein blassgelbes Pulver, welches sich ohne Zersetzung mit kaltem Wasser auswaschen lässt. Das vollkommen trockene Salz kann, ohne Zersetzung zu erleiden, auf 130° C. erhitzt werden; bei höherer Temperatur findet ein merklicher Wasserverlust statt. Bei 145° C. bräunt sich dasselbe etwas und verliert vorläufig kein Wasser mehr; steigert man nun aber die Temperatur bis auf 180° — 200° C., so findet ein abermaliger Wasserverlust statt, begleitet von einer sehr lebhaften Ammoniakentwickelung; die Farbe wird dabei sehr intensiv gelb und man hat dann im Rückstande einen Körper, welcher alle Kohlensäure enthält, ohne jedoch mit Säuren aufzubrausen. Diese letztere Substanz wird nur durch concentrirte Chlorwasserstoffsäure zerstört, welche, unter Verknisterung, ein Gas daraus entwickelt.

Oxalsaures Mercuramin: $\left.\begin{matrix} Hg_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} NO, 2 HgO . C_2O_3$. Man bereitet dieses Salz durch Digeriren von oxalsaurem Quecksilberoxyd mit kaustischem Ammoniak im Ueberschusse und Auswaschen des erhaltenen Products, bis das Waschwasser keine alkalische Reaction mehr zeigt (Millon). Oder man digerirt Quecksilberoxyd in der Kälte mit oxalsaurem Ammoniak (Hirzel).

Das oxalsaure Mercuramin ist ein weisses, amorphes, lockeres Pulver, welches beim Erhitzen explodirt.

Phosphorsaures Mercuramin: $\left(\left.\begin{matrix} Hg_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} NO, 2 HgO \\ 2 HgO \end{matrix}\right) . PO_5$, oder $\left\{\begin{matrix} Hg_4 NO, 2 HO \\ 2 HgO \end{matrix}\right\} . PO_5$. Wird erhalten durch Einwirkung einer siedenden Lösung von dreibasisch-phosphorsaurem Ammoniak auf Quecksilberoxyd, und ist ein weisses Salz, welches nicht beim Kochen mit Kali, wohl aber mit Jodkalium oder Schwefelkalium Ammoniak entwickelt (Hirzel).

Salpetersaures Mercuramin (salpetersaures Quecksilberoxyd-

Amidquecksilber): $\left\{\begin{matrix}Hg_2\\H_2\end{matrix}\right\}$ NO, $2\,HgO\,.\,NO_5$, oder $Hg_4NO, 2\,HO\,.\,NO_5$. Man versetzt eine verdünnte heisse Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd mit einem geringen Ueberschusse von Ammoniak (Soubeiran). Das Salz bildet ein körniges, weisses Pulver, welches beim Erhitzen gelb wird, und zuerst Stickgas und Ammoniak, dann salpetrige Säure und zuletzt Sauerstoff und Quecksilber ausgiebt. Kochendes Kali ist ohne Einwirkung auf dasselbe; in kalter Chlorwasserstoffsäure löst es sich und wird durch Wasser aus dieser Lösung wieder gefällt; in Salpetersäure und Schwefelsäure löst es sich nur wenig und ohne Zersetzung, von Ammoniak dagegen wird es aufgenommen, und aus dieser Lösung durch Wasser theilweise wieder fällbar (Soubeiran).

Ein gelbes, krystallinisches Doppelsalz von salpetersaurem Mercuramin mit salpetersaurem Ammoniak, $\left\{\begin{matrix}Hg_2\\H_2\end{matrix}\right\}$ NO, $2\,HgO\,.\,NO_5 + H_4NO\,.\,NO_5$, erhält man, nach Mitscherlich, durch Kochen von Mitscherlich's ammoniakalischem, basischem Salz, dem salpetersauren Trimercurammoniumoxyd, $\left\{\begin{matrix}Hg_3\\H\end{matrix}\right\}$ NO, $2\,HO\,.\,NO_5$, mit einem Ueberschusse von Ammoniak, unter Zusatz von salpetersaurem Ammoniak, welches einen Theil desselben auflöst. Beim Erkalten und Verdunsten des Ammoniaks scheidet sich das Doppelsalz in krystallinischen Platten aus.

Schwefelsaures Mercuramin, syn. Ammoniak-Turpeth, Drittelschwefelsaures Quecksilberoxyd-einfach Amidquecksilber: $\left\{\begin{matrix}Hg_2\\H_2\end{matrix}\right\}$ NO, $2\,HgO\,.\,SO_3$, oder $Hg_4NO, 2\,HO\,.\,SO_3$. Diese Verbindung ist zuerst von Fourcroy erhalten und von Kane ihrer Zusammensetzung nach genauer erkannt worden. Sie wird erhalten, wenn man schwefelsaures Quecksilberoxyd in Ammoniak löst und die Lösung mit Wasser ausfällt. Das Ammoniak ist fähig, eine sehr bedeutende Menge von schwefelsaurem Quecksilberoxyd aufzunehmen; lässt man nun eine vollkommen gesättigte Lösung desselben an der Luft oder über Schwefelsäure verdunsten, so scheiden sich auf der Oberfläche krystallinische Krusten, bestehend aus kleinen, harten und sehr glänzenden Krystallen des Ammoniak-Turpeths aus (Millon). — Man kann auch, nach Ullgren, den Mineral-Turpeth mit schwefelsaurem Ammoniak digeriren, bis das Ungelöste weiss geworden ist.

Das schwefelsaure Mercuramin ist ein schweres, weisses, nach dem Trocknen etwas gelbliches Pulver, welches sich beim Erhitzen bräunt, und in Wasser, Stickgas, etwas Ammoniak und schwefelsaures Quecksilberoxydul zersetzt. Durch Schwefelwasserstoffgas wird es in Quecksilbersulfid und neutrales schwefelsaures Ammoniak zersetzt. Es löst sich in Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure, in Wasser nur in geringen Spuren.

Trimercuramin [1]).

Plantamour's Stickstoffquecksilber: Hg_3N. Von Plantamour entdeckt. Zur Darstellung des Trimercuramins leitet man, nach Plantamour, trockenes Ammoniakgas in der Kälte über gelbes Queck-

[1]) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. XL, S. 115.

silberoxyd, bis es vollkommen damit gesättigt ist, und erhitzt dann die entstandene Verbindung in einem fortwährenden Strome von Ammoniakgas bis auf 150° C., so lange man noch Bildung von Wasser beobachtet. Das so erhaltene schwarze Pulver ist ein Gemenge von Stickstoffquecksilber mit etwas Quecksilberoxydul; letzteres wird durch reine, verdünnte Salpetersäure ausgezogen.

Das Trimercuramin ist ein braunes, sehr explosives Pulver, ähnlich wie Jodstickstoff, jedoch minder gefährlich zu handhaben, da eine Explosion erst bei höherer Temperatur und unter einem stärkeren Drucke stattfindet. Es verpufft mit weissem, blauroth gesäumtem Lichte; lässt man dasselbe auf einem Eisenblech verpuffen, so entsteht eine Vertiefung oder ein Loch. Erhitzt man eine sehr kleine Menge über der Weingeistflamme auf einer Karte oder auf Papier, so werden diese durchgeschlagen, ehe sich noch das Papier bräunt. Verdünnte Schwefelsäure wirkt in der Kälte nicht darauf ein, in der Wärme findet Zersetzung statt; concentrirte Schwefelsäure bewirkt eine heftige Explosion. Concentrirte Salpetersäure verwandelt das Trimercuramin bei einer Temperatur von 40° C. in salpetersaures Ammoniak und salpetersaures Quecksilberoxyd. Chlorwasserstoffsäure erzeugt damit Quecksilberchlorid und Salmiak. Ein inniges Gemenge von Trimercuramin mit feingeriebenem Kalihydrat giebt beim Erhitzen Ammoniak und ein Sublimat von metallischem Quecksilber; beim Erhitzen desselben mit Kupferoxyd erhält man Stickstoff und metallisches Quecksilber (Plantamour). *Gr.*

Quecksilberbromide. Quecksilber und Brom verbinden sich in zwei Verhältnissen mit einander, zu Quecksilberbromür und Quecksilberbromid.

Quecksilberbromür: Hg_2Br.

Man erhält diese Verbindung, nach Balard, durch Fällen einer Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul mittelst Bromkaliumlösung; oder durch Sublimation eines innigen Gemenges von 1 Aeq. Quecksilber mit 1 Aeq. Quecksilberbromid (Löwig). Das auf nassem Wege dargestellte Salz bildet ein weisses, in Wasser unlösliches Pulver, das durch Sublimation erhaltene eine faserige Masse, oder, nach O. Henry, lange, in der Hitze gelbe, nach dem Erkalten weissliche Nadeln. Das specif. Gewicht beträgt, nach Karsten, 7,307. Das Quecksilberbromür lässt sich unzersetzt sublimiren, ohne vorher zu schmelzen, und zeigt weder Geschmack noch Geruch. Beim Erhitzen mit Phosphor verwandelt sich dasselbe in Phosphorbromür und Phosphorquecksilber. Mit wässerigem Ammoniak in der Kälte behandelt, giebt dasselbe ein graues, Quecksilberkügelchen haltendes Pulver, welches beim Erhitzen Ammoniak entwickelt, worauf sich Quecksilber, Quecksilberbromür und Quecksilberbromid sublimiren (Rammelsberg). Versetzt man das Quecksilberbromür mit Kalilauge, so erhält man Bromkalium, unter Abscheidung von Quecksilberoxydul; durch Kochen mit Chlorammonium erhält man Quecksilberbromid und metallisches Quecksilber.

Quecksilberbromid: $HgBr$.

Wird erhalten, wenn man Quecksilber mit etwas Wasser und darauf mit Brom übergiesst; das Quecksilber löst sich rasch auf, und durch Abdampfen

der Lösung bilden sich Krystalle von Quecksilberbromid. Man erhält dasselbe auch durch Auflösen von Qurcksilberoxyd in Bromwasserstoffsäure sowie beim Abdampfen von salpetersaurem Quecksilberoxyd mit Bromkalium; die erhaltenen Krystalle werden durch Auflösen in Alkohol und Umkrystallisiren aus der Lösung rein erhalten (Löwig). Ferner lässt sich das Quecksilberbromid auch durch Sublimation von schwefelsaurem Quecksilberoxyd mit Bromkalium darstellen; jedoch ist in diesem Falle demselben etwas Quecksilberbromür beigemengt (O. Henry).

Das Quecksilberbromid krystallisirt aus der wässerigen Lösung in zarten, silberglänzenden Blättchen, aus einer weingeistigen Lösung in weissen Nadeln. Das specif. Gewicht ist 5,9202; es schmilzt in der Hitze und verflüchtigt sich unzersetzt. Das Salz löst sich in 94 Thln. Wasser von 9° C. und in 4 bis 5 Thln. kochendem Wasser; die wässerige Lösung röthet Lackmus; in Alkohol löst sich dasselbe leicht, noch leichter in Aether. — Sättigt man Bromwasserstoffsäure von 1,18 specif. Gewicht bei 40° C. mit Quecksilberbromid, so bildet sich eine dicke Flüssigkeit, welche auf 1 Aeq. Bromwasserstoffsäure 2 Aeq. Quecksilberbromid enthält, und welche beim Erkalten oder Verdünnen mit Wasser die Hälfte des Quecksilberbromids fallen lässt. — Setzt man eine wässerige Lösung desselben dem Sonnenlichte aus, oder bringt man dieselbe in Berührung mit Quecksilber oder Kupfer, so scheidet sich Quecksilberbromür ab. Beim Erhitzen mit Antimon und Arsen giebt das Bromid seinen ganzen Bromgehalt an diese Metalle ab; ebenso bildet sich, in Berührung mit Phosphor, Phosphorbromür. Unterchlorigsaures Natron schlägt aus der Lösung Quecksilberoxychlorid nieder. Beim Erhitzen mit Salpetersäure entweicht Brom; Schwefelsäure ist ohne Wirkung darauf.

Quecksilberbromid-Amidquecksilber siehe Art.: Quecksilberbasen.

Quecksilberbromid-Ammoniak siehe Art.: Quecksilberbasen.

Quecksilberbromid, basisches, (Quecksilberoxybromid), $3HgO + HgBr$. Nach Löwig erhält man diese Verbindung durch Kochen von Quecksilberbromid und Quecksilberoxyd mit Wasser, oder wenn man die wässerige Lösung von Quecksilberbromid mit einer unzureichenden Menge von Kali kocht. So dargestellt, bildet die Verbindung ein gelbes Krystallmehl und krystallisirt aus der wässerigen Lösung in gelben Nadeln. Rammelsberg erhielt dieselbe durch Fällen von Quecksilberbromid mittelst kohlensauren Natrons, als ein dunkelbraunes Pulver. — Das Quecksilberoxyd-Quecksilberbromid zerfällt, nach Löwig, bei gelindem Erhitzen in Sauerstoffgas, sich sublimirendes Quecksilber-Bromür und Quecksilberbromid und zurückbleibendes Quecksilberoxyd; nach Rammelsberg dagegen erhält man Sauerstoffgas und ein aus Quecksilber und Quecksilberbromid bestehendes Sublimat. Durch kochendes Kali wird es, nach Löwig, in reines Quecksilberoxyd verwandelt, während es, nach Rammelsberg, ganz unverändert bleibt. Salpetersäure löst aus der Verbindung das Oxyd und lässt Quecksilberbromid zurück (Rammelsberg). In kaltem Wasser ist die Verbindung unlöslich, etwas löslich in heissem, leicht dagegen in Alkohol (Löwig), unlöslich in Weingeist (Rammelsberg).

Quecksilberbromid-Doppelsalze. Das Quecksilberbromid verbindet sich mit den Brommetallen zu leicht löslichen Doppelsalzen,

den Bromohydrargyraten v. Bonsdorff's, und verliert dabei seine saure Reaction. Die Doppelverbindungen mit den Bromüren der Alkalien sind krystallisirbar.

Quecksilberbromid-Bromammonium erhält man durch Auflösen des Bromids in wässerigem Bromammonium. Kohlensaure Alkalien fällen aus der Lösung Mercuraminbromür (Löwig).

Quecksilberbromid-Brombarium krystallisirt in sehr glänzenden, an feuchter Luft zerfliessenden Säulen (v. Bonsdorff).

Quecksilberbromid-Bromcalcium; durch Sättigen von Bromcalcium mit Quecksilberbromid erhält man beim Verdunsten zuerst luftbeständige, sehr glänzende Tetraëder und Octaëder, welche sich in wenig Wasser zersetzen, aber beim Erwärmen vollkommen lösen und beim Erkalten wieder auskrystallisiren. Verdunstet man hierauf weiter, so erhält man Säulen oder Nadeln, welche sogar in trockener Luft zerfliessen (v. Bonsdorff).

Quecksilberbromid-Eisenbromid bildet trübe, gelbliche, an der Luft schnell zerfliessende Säulen (v. Bonsdorff).

Quecksilberbromid-Bromkalium, einfach saures, $2\,K\bar{Br} + Hg\,\bar{Br}$? Bringt man gleiche Theile Bromkaliumlösung und zweifachsaures Kalium-Quecksilberbromid zusammen, so krystallisirt dieses Doppelsalz in luftbeständigen Säulen aus (v. Bonsdorff).

Zweifach saures, $K\bar{Br} + 2\,Hg\bar{Br}$, durch Sättigen einer kalten, mässig concentrirten Lösung von Bromkalium mit Quecksilberbromid erhalten. Es krystailisirt, nach Löwig, in wasserfreien, gelben Octaëdern, nach v. Bonsdorff in luftbeständigen, flachen rhombischen Säulen mit 2 Aeq. Krystallwasser. Die Krystalle schmelzen beim Erhitzen und liefern ein Sublimat von Quecksilberbromid (Löwig).

Quecksilberbromid - Brommagnesium. Aus einer Lösung von Quecksilberbromid in Brommagnesium erhält man beim Verdunsten über Schwefelsäure zuerst luftbeständige, dünne und breite Blätter ($Mg\bar{Br} + 2\,Hg\bar{Br}$?), hierauf sehr zerfliessliche Krystalle ($Mg\bar{Br} + Hg\bar{Br}$?) (v. Bonsdorff).

Quecksilberbromid-Manganbromür krystallisirt in hellrothen, sehr hygroskopischen Säulen (v. Bonsdorff).

Quecksilberbromid-Bromnatrium krystallisirt theils in Nadeln, theils in rhombischen Säulen und zerfliesst an feuchter Luft (v. Bonsdorff).

Quecksilberbromid-Quecksilbersulfid, $Hg\bar{Br} + 2\,HgS$, wird als ein weisser Niederschlag erhalten beim unvollständigen Fällen von Quecksilberbromid mit Schwefelwasserstoffgas. Derselbe ist nach dem Trocknen gelblich weiss und zerfällt beim Erhitzen in Quecksilberbromid und Zinnober (H. Rose).

Quecksilberbromid-Bromstrontium, einfach saures, bildet Krystalle, welche sich in jedem Verhältniss in Wasser lösen.

Zweifach saures. Löst man 1 Aeq. Bromstrontium in seiner doppelten Menge Wasser, so nimmt dasselbe bei 50° C. noch 3 Aeq. Quecksilberbromid auf. Aus dieser Lösung scheidet sich beim Erkalten 1 Aeq. Queksilberbromid ab, worauf die Bildung kleiner Krystalle erfolgt, welche 2 Aeq. Quecksilberbromid auf 1 Aeq. Bromstrontium enthalten (Löwig).

Quecksilberbromid - Bromzink krystallisirt in Säulen und Tafeln; in feuchter Luft zerfliesslich (v. Bonsdorff). *Gr.*

Quecksilberchloride. Chlor und Quecksilber vereinigen sich mit einander in zwei Verhältnissen, unter Bildung von Quecksilberchlorür (Calomel) und Quecksilberchlorid (Sublimat).

Quecksilberchlorür: $Hg_2 Cl$.

Ueber die Synonyme siehe Art. Calomel, Suppl. S. 694. Ausser den unter Artikel Calomel Bd. II, S. 24 und Suppl. S. 694 angegebenen Bereitungsweisen hat Wöhler[1]) in neuerer Zeit noch eine andere vorgeschlagen, welche sich auf die von Vogel sen. beobachtete Thatsache stützt, dass eine Lösung von Quecksilberchlorid durch schweflige Säure zu Chlorür reducirt wird. Man löst käuflichen Sublimat in Wasser von ungefähr 50° C. bis zur Sättigung auf, und leitet durch die noch heisse Auflösung einen Strom von schwefligsaurem Gas, welches man durch Erhitzen von grobem Kohlenpulver mit concentrirter Schwefelsäure entwickelt. Das Quecksilberchlorür scheidet sich sogleich als ein zartes, blendend weisses Pulver ab, von derselben Feinheit wie der pulverförmige Dampfcalomel. Die mit schwefliger Säure gesättigte Auflösung wird noch eine Zeit lang digerirt, dann erkalten gelassen, der Calomel abfiltrirt und ausgewaschen. Das Filtrat enthält in der Regel noch etwas unverändertes Quecksilberchlorid, welches durch nochmalige Behandlung mit schwefliger Säure in Chlorür verwandelt wird. Das so erhaltene Präparat ist krystallinisch wie der sublimirte Calomel, und es lässt sich daher auch annehmen, dass es dieselbe medicinische Wirksamkeit besitzt wie jener.

Das durch Sublimation erhaltene Quecksilberchlorür bildet schöne, durchsichtige quadratische Prismen mit octaëdrischer Zuspitzung, welche sich durch ihr bedeutendes Refractions- und Dispersionsvermögen auszeichnen; sein specifisches Gewicht ist 6,5. Der Dampfcalomel, sowie der durch Fällung erhaltene ist ein sehr feines, zartes, weisses, geruch- und geschmackloses Pulver. Die Krystalle geben, mit einem härteren Körper geritzt, einen hellgelben Strich. Das Quecksilberchlorür wird vom Sonnenlichte geschwärzt; zerbricht oder zerstösst man dasselbe im Dunkeln, so beobachtet man ein ähnliches Leuchten, wie bei gleicher Behandlung des Zuckers. Es verflüchtigt sich unter Rothglühhitze, ohne vorher zu schmelzen, indem der Schmelzpunkt bei gewöhnlichem Luftdruck fast ganz mit dem Punkt zusammenfällt, bei welchem es sich verflüchtigt. In Wasser ist dieses Salz so gut wie unlöslich; denn wenn man, nach Pfaff, 1 Thl. Chlorwasserstoffsäure mit 250,000 Thln. Wasser verdünnt, so erhält man beim Vermischen dieser Flüssigkeit mit salpetersaurem Quecksilberoxydul noch einen deutlichen Niederschlag von Quecksilberchlorür.

Wasserdämpfe und siedendes Wasser verwandeln das Quecksilberchlorür in metallisches Quecksilber oder vielmehr in ein graues Gemenge von Chlorür und Metall, und Chlorid, welches in Lösung geht. Mit siedender Chlorwasserstoffsäure in Berührung geht der Calomel sehr rasch in Sublimat über, während metallisches Quecksilber zurückbleibt; lässt man dagegen Calomel in einem offenen Gefässe mit chlorwasserstoffsäurehaltigem Wasser kochen, so findet keine Abscheidung von metallischem Quecksilber statt, sondern die ganze Menge des Chlo-

---

[1]) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. XC, S. 124.

rürs verwandelt sich in Quecksilberchlorid und ist als solches in Lösung. Von siedender Salpetersäure wird das Quecksilberchlorür gelöst und gleichzeitig in Chlorid und salpetersaures Quecksilberoxyd übergeführt. Kalte concentrirte Schwefelsäure wirkt selbst nach langer Zeit nicht darauf ein; in der Siedhitze löst sie das Salz unter Entwickelung von schwefliger Säure; dabei sublimirt Quecksilberchlorid und im Rückstande behält man ein Gemenge von Chlorid und schwefelsaurem Oxydsalze. Cyanwasserstoffsäure bewirkt schon in der Kälte die Abscheidung von metallischem Quecksilber, während in der Flüssigkeit Quecksilberchlorid und Quecksilbercyanid gebildet werden. Ein Theil des Calomels bleibt jedoch, selbst bei Anwendung eines Ueberschusses von Cyanwasserstoffsäure, unzersetzt, wenigstens ungelöst; das Zurückbleibende ist ein schwarzes Pulver, welches beim Erhitzen Calomeldämpfe entwickelt, gleichzeitig mit geringen Mengen eines Gases, und ein kohliges Pulver zurücklässt. — Beim Erhitzen von Quecksilberchlorür mit fixen Alkalien auf trockenem Wege bildet sich Chlormetall, metallisches Quecksilber, und Sauerstoff entweicht; wässerige Lösungen von Kali oder Natron in grösserer Menge verwandeln das Salz in schwarzes Oxydul, während durch Zusatz von nur wenig kaustischem Alkali, nach Stromeyer, ein basisches Salz gebildet wird. Lässt man, nach Donovan, auf fein zerriebenen Calomel einige Tropfen kaustisches Kali fallen, so nimmt derselbe eine braune Farbe an, in Folge der Bildung von Quecksilberchlorid, gemengt mit metallischem Quecksilber. Wässeriges Ammoniak verwandelt das Chlorür in ein schwarzgraues Pulver von der Zusammensetzung: $Hg_2 H_2 N + Hg_2 Cl$ (Kane).

Chlorkalium, Chlornatrium und vor Allem Chlorammonium wirken in der Weise auf Quecksilberchlorür ein, dass sie die Verwandlung desselben in Chlorid veranlassen, und sich damit zu Doppelchloriden verbinden, eine Umsetzung, welche von Aerzten wohl zu beachten ist. Es darf daher niemals neben Quecksilberchlorür noch eins dieser Chlormetalle, und namentlich nicht Salmiak, zum inneren Gebrauche gegeben werden. — In Berührung mit Goldschwefel findet eine Umsetzung der Elemente statt, man erhält schwarzes Quecksilbersulfid und Antimonchlorür; durch Zinnchlorür wird der Calomel zu metallischem Quecksilber reducirt, indem sich Zinnchlorid bildet. Beim Zusammenreiben von Jod mit Quecksilberchlorür entstehen Quecksilberjodid und Chlorid; digerirt man das Chlorür dagegen mit den Jodmetallen der Alkalien und alkalischen Erden, so bildet sich grünes ungelöstes Quecksilberjodür und die wässerige Lösung enthält das betreffende Chlormetall.

Quecksilberchlorür-Ammoniak. 100 Thle. wasserfreies Quecksilberchlorür absorbiren 7,38 Thle. Ammoniakgas, entsprechend der Formel: $2 Hg_2 Cl + H_3 N$. Die Verbindung ist schwarz, verliert aber an der Luft das Ammoniak und geht dadurch wieder in Weiss über (H. Rose).

Quecksilberchlorür mit Platinoxydul. Es entsteht beim Vermischen von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit Platinchlorid in Form eines braunen Pulvers. Beim Erhitzen desselben sublimirt das Quecksilberchlorür und Platinoxydul bleibt zurück.

Quecksilberchlorür mit Schwefelchlorid, $Hg_2 Cl + S Cl$, wird erhalten, wenn man 94 Thle. Quecksilberchlorid und 6 Thle. gewaschener und wieder getrockneter Schwefelblumen innig zusammenreibt und in einer mit einem Trichter bedeckten Porcellanschale ge-

linde erhitzt, wobei dasselbe in feinen Krystallen efflorescirt. Nach dem Erkalten werden die Krystalle abgenommen und die Operation so oft wiederholt, als sich noch Krystallefflorescenzen zeigen (Capitaine). Man kann auch zur Darstellung der Verbindung Quecksilberchlorür in einer Retorte mit Schwefelchlorid zu einem steifen Brei anrühren, und diesen nach etwa 24 Stunden gelinde erhitzen; zuerst destillirt das überschüssige Schwefelchlorid über; allmälig schmilzt die Masse, wobei sie eine rothe Farbe annimmt und zuletzt sublimirt das Salz in geraden, rechtwinkeligen Prismen mit rhombischer Zuspitzung, welche nach dem Erkalten gelblich weiss sind, und durch Wasser augenblicklich zersetzt werden.

Quecksilberchlorür mit Zinnchlorür, $Hg_2Cl + SnCl$, von Capitaine dargestellt. Fein gepulvertes Zinnamalgam, aus 3 Thln. Zinn und 1 Thl. Quecksilber wird mit 24 Thln. Quecksilberchlorür innig gemischt und mit diesem Gemenge eine Retorte bis zu $^1/_4$ angefüllt; alsdann steigert man die Temperatur bis zu 250° C., wobei unter starkem Aufblähen die Einwirkung stattfindet. Nach dem Erkalten pulvert und erhitzt man die Masse in einem Glaskolben bis 300° C., wobei sich das Doppelchlorür sublimirt, während Zinnchlorür und laufendes Quecksilber auf dem Boden zurückbleiben. Die so erhaltenen Krystalle sind sehr klein, weiss und dendritisch vereinigt; durch Wasser werden sie zersetzt.

Quecksilberchlorid: $HgCl$.

Syn. Sublimat, Aetzsublimat, ätzender Quecksilbersublimat, salzsaures Quecksilberoxyd, *Mercurius sublimatus corrosivus*, *Hydrargyrum corrosivum album*, *Deutochlorure de Mercure*, *Protochloride of Mercury*. Das Quecksilberchlorid entsteht durch Auflösen des Quecksilbers in Königswasser, welches überschüssige Chlorwasserstoffsäure enthält; nach dem Verdampfen der überschüssigen Säure löst man die Masse in siedendem Wasser auf, wo sich dann beim Erkalten das weisse Chlorid in farblosen Krystallnadeln absetzt. Man erhält dasselbe ferner beim Auflösen von Quecksilberoxyd in verdünnter heisser Chlorwasserstoffsäure und im Allgemeinen durch doppelte Zersetzung von Quecksilberoxyd oder eines Quecksilberoxydsalzes mit vielen Chlormetallen. Zur Darstellung im Grossen eignet sich folgendes Verfahren am besten: Ein inniges Gemenge von gleichen Theilen trockenem schwefelsauren Quecksilberoxyd und Kochsalz wird in einem gläsernen Kolben mit weitem und langem Halse oder am besten in einer weithalsigen Retorte einer allmälig gesteigerten Temperatur ausgesetzt, wobei sich das sublimirte Quecksilberchlorid an die kalten Wände des Gefässes anlegt, während schwefelsaures Natron zurückbleibt. Wegen der Giftigkeit der Dämpfe muss diese Sublimation unter einem sehr gut ziehenden Rauchfange vorgenommen werden. Da das schwefelsaure Quecksilberoxyd häufig etwas Oxydulsalz beigemengt enthält, so wird das Product durch Calomel verunreinigt; um diesem Uebelstande zu begegnen, setzt man dem Gemenge gewöhnlich etwas Braunstein zu. Nach Sefström erhält man das Quecksilberchlorid auch leicht, wenn man eine siedende concentrirte Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul so lange mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht, und letzteren mit einer eben so grossen Menge Chlorwasserstoffsäure, als bereits zur Fäl-

lung verwendet wurde, zum Sieden erhitzt. Aus der so erhaltenen Lösung schiesst das Chlorid beim Erkalten in schönen Krystallen an.

Das Quecksilberchlorid krystallisirt in nadelförmigen oder plattgedrückten vierseitigen Prismen, welche an der Luft unverändert bleiben. Es schmilzt bei 265° C., siedet bei 295° C. und verflüchtigt sich etwas leichter als Calomel, sogar schon bei gewöhnlicher Temperatur, hat einen unangenehmen, metallischen Geschmack und ist äusserst giftig. Aus einer siedend gesättigten Auflösung krystallisirt es, nach Mitscherlich, in einer anderen Form, als das durch Sublimation erhaltene; die durch freiwillige Verdunstung einer alkoholischen Lösung erhaltenen Krystalle sind ziemlich gross und regelmässig; ihre Grundform ist ein gerades rhombisches Prisma, während die Grundform der durch Sublimation erhaltenen ein Quadratoctaëder ist. Die im Handel vorkommenden durchscheinenden Kuchen von Sublimat zeigen einen grobkörnigen Bruch; specif. Gewicht = 5,4. Das Quecksilberchlorid ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich. Nach Versuchen von Poggiale lösen 100 Thle. Wasser von 0° C. 5,73 Thle., bei 10° 6,57 Thle., bei 20° 7,39 Thle., bei 30° 8,43 Thle., bei 40° 9,62 Thle., bei 50° 11,34 Thle., bei 60° 13,86 Thle., bei 70° 17,29 Thle., bei 80° 24,3 Thle., bei 90° 37,05 Thle. und bei 100° C. 53,96 Thle. Die wässerige Lösung röthet Lackmus. In Alkohol ist das Salz bei weitem löslicher, indem es nur $2\frac{1}{2}$ Thle. desselben bei gewöhnlicher Temperatur, und $1\frac{1}{6}$ siedenden Alkohol zur Lösung bedarf; fast ebenso löslich ist es in Aether. Schüttelt man daher eine wässerige Lösung von Quecksilberchlorid mit Aether, so zieht letzterer den grössten Theil desselben aus. Das Salz verflüchtigt sich in nicht unerheblicher Menge beim Sieden einer alkoholischen oder ätherischen Lösung desselben mit den Alkohol- und Aetherdämpfen. Das Quecksilberchlorid löst sich in grosser Menge in siedender concentrirter Chlorwasserstoffsäure, so dass die Lösung beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse von perlmutterartigem Glanze erstarrt; aber beim Berühren mit der warmen Hand wird sie schon wieder flüssig. Diese Masse ist, nach Boullay, saures Quecksilberchlorid von der Zusammensetzung $4\,HgCl + HCl$; sie verwittert an der Luft, verliert den Ueberschuss der Säure und hinterlässt neutrales Chlorid. Auch Salpetersäure löst das Quecksilberchlorid sehr leicht auf, aus welcher Lösung es beim Erkalten oder Abdampfen wieder auskrystallisirt. Schwefelsäure ist ohne Wirkung auf das Salz.

Viele Substanzen, namentlich Metalle, wie Arsen, Antimon, Wismuth, Zink, Zinn, Blei, Eisen, Nickel und Kupfer zersetzen das Quecksilberchlorid auf trockenem Wege, indem sie ihm die Hälfte seines Chlorgehalts entziehen, unter Abscheidung von Quecksilberchlorür oder metallischem Quecksilber; letzteres bildet dann mit dem überschüssigen Metalle sehr häufig ein Amalgam. Dieselbe reducirende Wirkung üben viele organische Körper aus, besonders unter der Einwirkung des Sonnenlichtes; deshalb darf man Auflösungen von Quecksilberchlorid, welche Gummi, Extract, irgend ein flüchtiges Oel, Spiritus oder dergleichen enthalten, an keinem den Sonnenstrahlen ausgesetzten Orte stehen lassen. — Beim Erhitzen von trockenem Sublimat mit kaustischen fixen Alkalien oder deren kohlensauren Salzen erhält man sublimirtes metallisches Quecksilber, Sauerstoff resp. Kohlensäure entweichen, und im Rückstande findet sich die Chlorverbindung des ange-

wandten Alkalis. Durch die Einwirkung von Ammoniak im gasförmigen, wie im flüssigen Zustande, bilden sich sogenannte Amidverbindungen, richtiger Chlorverbindungen eigenthümlicher Quecksilberbasen (siehe Art. Quecksilberbasen). Schweflige Säure schlägt aus einer warmen wässerigen Lösung von Quecksilberchlorid das Chlorür nieder, (s. d.). Schwefligsaures Ammoniak wirkt in der Kälte nicht darauf ein, beim Kochen aber fällt ebenfalls Chlorür nieder; lässt man das Kochen mit einem Ueberschusse von schwefligsaurem Ammoniak längere Zeit dauern, so findet eine vollständige Reduction zu metallischem Quecksilber statt.

Das Quecksilberchlorid wird in der Medicin vorzüglich gegen syphilitische Krankheiten angewendet; da es jedoch ein sehr heftiges Gift ist, so erfordert seine Anwendung stets die grösste Vorsicht. Als vorzügliches Gegengift empfiehlt Orfila das Eiweiss; mit weniger gutem Erfolge hat man auch Hepar anzuwenden gesucht. Man bedient sich des Quecksilberchlorids ferner sehr vortheilhaft zum Conserviren anatomischer Präparate, sowie von Leichen, und um Holz gegen Fäulniss, wie auch vor Insecten zu schützen.

Quecksilberchlorid, basische Verbindungen, (Quecksilberoxychloride). Quecksilberoxyd und Quecksilberchlorid verbinden sich in mehreren Verhältnissen mit einander, und es können diese Verbindungen auf sehr verschiedene Weise erhalten werden. So bei der Einwirkung von Quecksilberoxyd auf Sublimatlösung; ferner wenn Sublimatlösung unvollständig mit Kali oder Natron gefällt oder mit kohlensaurem Natron oder Kali vermischt wird, und endlich noch bei der Einwirkung von Chlor auf Quecksilberoxyd. Nach Millon vereinigt sich 1 Aeq. Quecksilberchlorid mit 2, 3 und 4 Aeq. Quecksilberoxyd, allein es ist sehr schwierig, nicht ein Gemenge dieser verschiedenen Verbindungen zu erhalten. Mehrere derselben können in verschiedenen Modificationen auftreten, je nachdem in die Verbindung bald das gelbe, bald das rothe Quecksilberoxyd eintritt. Zur Darstellung derselben verfährt man im Allgemeinen folgendermaassen: Zunächst bereitet man sich eine bei 15°C. gesättigte Lösung von Quecksilberchlorid und eine bei derselben Temperatur gesättigte Lösung von vollkommen reinem zweifach-kohlensauren Kali. Letzteres fällt aus der Chloridlösung sogleich reines Oxychlorid, während bei Gegenwart von neutralem kohlensauren Alkali reines Oxyd gefällt wird.

Zweifach basisches Quecksilberchlorid, $HgCl + 2HgO$, wird erhalten, wenn man 1 Thl. der Lösung des zweifach-kohlensauren Kalis mit 6 bis 10 Thln. Chloridlösung vermischt, umrührt und den entstandenen Niederschlag sogleich abfiltrirt. Diese Verbindung stellt dann ein ziegelrothes, nicht krystallinisches Pulver dar, worin gelbes Quecksilberoxyd enthalten ist, welches sich durch Kali daraus abscheiden lässt. — Bringt man 1 Thl. der Lösung des Kalisalzes mit 3 bis 4 Thln. Chloridlösung zusammen, rührt wohl um und lässt stehen, so entsteht anfangs ein lebhaft gelber Niederschlag, welcher allmälig, besonders beim Umschütteln, roth wird und nachher einen Stich ins Purpurrothe, zuletzt ins Violette erhält. Es ist dies ganz dieselbe Verbindung, wie vorher. — Beim Zusammenbringen von 1 Thl. der Kalilösung mit 3 Thln. Chloridlösung beobachtet man, wenn man heftig mit einem Glasstabe umrührt, an der Gefässwand die Bildung von schwarzen Strichen;

giesst man dann die Masse aus dem Glase und bereitet darin eine neue Mischung, so entsteht, nach tüchtigem Umschütteln, ein dunkler Niederschlag, welcher nach und nach in glänzend Schwarz übergeht. Die chemische Zusammensetzung stimmt mit der der vorhergehenden Verbindungen überein, allein es findet sich darin rothes Quecksilberoxyd, welches durch Kali daraus abgeschieden wird.

Dreifach basisches Quecksilberchlorid, $HgCl + 3HgO$, wird erhalten, wenn man gleiche Volumina einer Lösung von doppelt-kohlensaurem Kali und Quecksilberchlorid zusammenmischt, und die Mischung ruhig stehen lässt. Nach einiger Zeit erfüllt sich die Flüssigkeit mit einer Menge goldglänzender Krystallschuppen; Kali scheidet daraus gelbes Oxyd ab.

Vierfach basisches Quecksilberchlorid: $HgCl + 4HgO$. Bei Anwendung von 4 bis 6 Thln. der Kalisalzlösung auf 1 Thl. Chloridlösung entsteht anfangs kein Niederschlag; allein nach einiger Zeit beobachtet man Kohlensäureentwickelung und die Bildung einer braunen Krystallkruste an der Oberfläche der Flüssigkeit. Diese Krystalle sind ein Oxychlorid mit 4 Aeq. Oxyd. Dieselbe Verbindung setzt sich nach und nach aus allen den Flüssigkeiten ab, welche von den vorhergehenden Oxychloriden abfiltrirt worden sind, und wird ausserdem erhalten, wenn man eine Lösung von Chlorid in der Wärme unvollständig ausfällt. Kali scheidet daraus rothes Oxyd ab. Alle übrigen Oxychloride verwandeln sich in diese Verbindung beim Behandeln mit siedendem Wasser; aus dem Wasser setzen sich beim Erkalten glänzende Krystallschuppen ab, welche ebenfalls vierfach basisches Chlorid sind, aber die gelbe Modification des Oxyds enthalten. — Dieselbe Verbindung, in Form eines schwarzen, glänzenden, krystallinischen Körpers, erhält man, nach Thaulow, wenn Quecksilberoxyd in Wasser suspendirt und ein Strom von Chlorgas hindurchgeleitet wird; jedoch stimmt die Analyse nicht genau damit überein.

Durch Einwirkung von Quecksilberoxyd auf Quecksilberchlorid, indem man eine Lösung des letzteren mit ersterem kocht, oder damit zusammenreibt und längere Zeit stehen lässt, scheinen sich verschiedene Oxychloride bilden zu können. Kocht man Quecksilberchloridlösung mit Oxyd, so scheidet sich beim Erkalten zuerst ein Gemenge dieser verschiedenen Oxychloride aus; decantirt man die Flüssigkeit, sobald sie auf 60°C. erkaltet ist, so schiessen dann kleine rhombishe Prismen von $2HgCl + HgO$ an, welche sich von beigemengtem Chlorid durch absoluten Alkohol trennen lassen (Roucher).

Nach Roucher's neuesten Untersuchungen entstehen bei der Einwirkung des Quecksilberchlorids auf das Oxyd in höherer Temperatur immer dieselben Producte, in welcher Modification auch das Oxyd, und in welchem Lösungsmittel (Wasser oder Alkohol) das Chlorid angewendet werden mag. Es bildet sich stets unlösliches, schwarzes Quecksilberoxychlorid, $HgCl + 2HgO$, welches rothes Oxyd enthält, und weisses, etwas lösliches Oxychlorid von der Zusammensetzung $2HgCl + HgO$. Bei Behandlung des gelben Oxyds mit Chlorid in der Kälte erhält man immer eine gelbe Verbindung: $HgCl + 3HgO$; bei Anwendung des rothen Oxyds dagegen entsteht in der Kälte, bei Gegenwart eines Ueberschusses von Chloridlösung (das Lösungsmittel ist gleichgültig) die schwarze Verbindung $HgCl + 2HgO$; bei überschüssigem Oxyd aber zeigt sich nur bei Anwendung von Wasser als

Lösungsmittel eine lebhaftere Einwirkung und Bildung von $HgCl + 6HgO + HO$. Einen wesentlichen Einfluss übt das Reiben auf die Natur des Productes aus. Roucher erhielt hierdurch aus dem rothen Oxyd in der Kälte die Verbindung $HgCl + 4HgO$.

Die Oxychloride des Quecksilbers geben im Allgemeinen beim Erhitzen ein Sublimat von Chlorid, oder unter Entwickelung von Sauerstoff, von Chlorid und Chlorür, und hinterlassen Oxyd.

Quecksilberchlorid-Ammoniak, sowie Amidverbindungen siehe Art. Quecksilberbasen.

Doppelsalze von Quecksilberchlorid. Das Quecksilberchlorid bildet mit vielen Chlormetallen krystallisirbare Doppelchloride. Sie werden im Allgemeinen dargestellt durch Zusammenbringen der wässerigen Lösungen beider Salze, und krystallisiren beim freiwilligen Verdunsten aus.

Quecksilberchlorid-Chlorammonium, $H_4NCl + HgCl$; syn. Alembrothsalz. Es krystallisirt in platten rhombischen Prismen mit 1 Aeq. Krystallwasser; in trockener Luft verliert es dasselbe und wird undurchsichtig, ohne jedoch seine Form zu verändern. Nach Kane erhält man ein Doppelchlorid von der Zusammensetzung $H_4NCl + 2HgCl$, wenn man beide Salze in den entsprechenden Atomverhältnissen auflöst und mischt. Dieses Salz krystallisirt in zwei verschiedenen Formen, entweder in wasserfreien rhomboidalen Gestalten, oder in seideglänzenden Nadeln mit 1 Aeq. Krystallwasser.

Quecksilberchlorid-Chlorbarium: $BaCl + 2HgCl + 4HO$. Es bildet strahlige Krystallgruppen und verwittert in trockener Luft.

Quecksilberchlorid-Chlorcalcium, $CaCl + 5HgCl + 8HO$, krystallisirt in Tetraëdern. Von kaltem Wasser wird es zersetzt, indem sich Quecksilberchlorid abscheidet und ein in Würfeln krystallisirendes Doppelchlorid von der Zusammensetzung $CaCl + 2HgCl + 6HO$ sich auflöst; beide Salze zerfliessen sehr leicht.

Quecksilberchlorid-Eisenchlorür, $FeCl + HgCl + 4HO$, krystallisirt in rhombischen Prismen.

Quecksilberchlorid-Chlorkalium: $KCl + HgCl + HO$. Man sättigt, nach Bonsdorff, eine wässerige Lösung von Chlorkalium bei 30° C. mit gepulvertem Quecksilberchlorid, giesst die Flüssigkeit ab und fügt dann noch einmal so viel Chlorkalium hinzu; beim Verdunsten scheidet sich die Verbindung in grossen rhombischen Prismen ab. Lässt man die bei 30° C. gesättigte Auflösung, ohne nochmaligen Zusatz von Chlorkalium, freiwillig verdunsten, so erhält man ein anderes Salz von der Formel $KCl + 2HgCl + 2HO$, welches sich in feinen, asbestartigen Krystallen abscheidet. Sättigt man endlich eine bis 60° C. erwärmte Chlorkaliumlösung mit Quecksilberchlorid, so erstarrt die Flüssigkeit beim Erkalten zu einer Masse feiner Krystallnadeln von der Zusammensetzung $KCl + 4HgCl + 4HO$.

Quecksilberchlorid-Chlorlithium ist ein zerfliessliches Salz, dessen Zusammensetzung nicht bekannt ist.

Quecksilberchlorid-Chlormagnesium. Chlormagnesium und Quecksilberchlorid verbinden sich zu zwei verschiedenen Doppelchloriden; das eine von der Zusammensetzung $MgCl + 3HgCl + HO$, krystallisirt in Schuppen, das andere, $MgCl + HgCl + 6HO$, krystallisirt in rhomboëdrischen Formen. Beide zerfliessen an der Luft.

Quecksilberchlorid-Manganchlorür, $MnCl + HgCl + 4HO$, krystallisirt in rosenrothen rhombischen Prismen; ein Ueber-

schuss von Quecksilberchlorid, welchen man darin aufgelöst hat, schiesst beim Erkalten in schönen grossen Krystallen an.

Quecksilberchlorid - Chlornatrium, Na Ɇl + 2 Hg Ɇl + 4 H O, krystallisirt in sechsseitigen Prismen.

Die Chlorverbindungen von Beryllium, Cerium, Kobalt, Nickel, Kupfer, Strontium und Yttrium bilden mit dem Quecksilberchlorid krystallisirbare, an der Luft nicht veränderliche Doppelverbindungen; Chlorblei scheint indessen keine Verbindung damit einzugehen.

Quecksilberchlorid mit basisch essigsaurem Kupferoxyd, $2 CuO . C_4 H_3 O_3 + 2 Hg Ɇl$, entsteht, nach Wöhler, wenn man die bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Lösungen von Quecksilberchlorid und neutralem essigsauren Kupferoxyd zusammenmischt; nach längerem Stehen setzt sich die Doppelverbindung in concentrisch strahligen Halbkugeln von ausgezeichnet schöner, tiefblauer Farbe ab. In kaltem Wasser ist sie fast unlöslich, von siedendem wird sie zersetzt.

Quecksilberchlorid mit Schwefeläthyl, $C_4 H_5 S + Hg Ɇl$. Entsteht, nach Loir [1]), wenn man zu einer wässerigen Lösung von Quecksilberchlorid einige Tropfen Schwefeläthyl fügt und umschüttelt; es scheidet sich dann die Verbindung in feinen, verwirrten Krystallnadeln aus. Bei Anwendung von zuviel Schwefeläthyl scheidet sich am Boden des Gefässes eine zähe, weisse Masse aus, welche mit Quecksilberchlorid ebenfalls jene Nadeln liefert. Die Krystalle werden auf einem Filter mit kaltem Wasser und Alkohol gewaschen, zwischen Fliesspapier getrocknet und aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, wobei man sehr schöne, lange und feine Nadeln erhält.

Die Verbindung ist vollkommen farblos, stark lichtbrechend, von unangenehmem Geruch, schwerer als Wasser; sie schmilzt bei 90° C. zu einer farblosen Flüssigkeit, wird beim Erhitzen über der Weingeistlampe zersetzt, hinterlässt einen starken kohligen Rückstand, metallisches Quecksilber, und verbreitet dabei übelriechende, weisse Dämpfe, welche mit grüner Flamme, unter Verbreitung des Geruchs nach schwefeliger Säure und Chlorwasserstoffsäure brennen. Die Krystalle verlieren an der Luft Schwefeläthyl und werden undurchsichtig. Von Salpetersäure wird die Verbindung in der Kälte zerstört, unter Entwickelung röthlicher Dämpfe; von siedender Schwefelsäure werden die Krystalle zerstört und von Kali und Kalk gelb gefärbt.

Quecksilberchlorid mit Schwefelmethyl wird ebenso dargestellt und zeigt dieselben Eigenschaften und Reactionen wie die vorige Verbindung. *Gr.*

Quecksilbercyanid (Cyanquecksilber): Hg Ɇy. Es wurde von Scheele entdeckt, aber erst 1815 von Gay-Lussac seiner Natur nach erkannt. Zur Darstellung desselben trägt man in wässerige Cyanwasserstoffsäure von unbestimmtem Gehalt nach und nach Quecksilberoxyd ein, bis der Geruch der Säure fast vollständig verschwunden ist, und dampft die erhaltene Lösung zur Krystallisation ab. Dieses ist die einfachste Bereitungsmethode, welche auch zugleich das beste Resultat liefert; man hat nur darauf zu achten, dass in der Lösung ein geringer Ueberschuss von Cyanwasserstoffsäure enthalten ist, damit sich neben dem Cyanid nicht etwa Oxycyanid bilden kann. —

[1]) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVII, S. 369.

Früher wurde das Quecksilbercyanid gewöhnlich auf folgende Art bereitet: Man kochte 8 Thle. völlig reines Berlinerblau im fein zerriebenen Zustande und 1 Thl. Quecksilberoxyd mit 8 Thln. Wasser; das Cyan tritt alsdann an das Quecksilber und das Eisen wird oxydirt. Das vom Eisenoxyd getrennte Filtrat wurde zur Trockne verdampft, um die geringe Menge einer immer noch darin enthaltenen Eisenverbindung zu zersetzen, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, und die filtrirte Lösung zur Krystallisation gebracht.

Das Quecksilbercyanid bildet farblose, quadratische Säulen; es schmeckt bitter und metallisch und wirkt im höchsten Grade giftig; in Wasser löst es sich ziemlich leicht, weniger in Alkohol. Das vollkommen trockene Salz zerfällt bei langsamem Erhitzen fast gerade auf in Cyangas und Quecksilber, beim raschen Erhitzen dagegen bleibt eine schwarze Substanz, das Paracyan, zurück. Beim Erhitzen von feuchtem Quecksilbercyanid treten gleichzeitig Kohlensäure, Ammoniak und Cyanwasserstoffsäure auf. Selbst concentrirte Sauerstoffsäuren üben fast gar keine Einwirkung auf dieses Salz aus; die Schwefelsäure bildet damit eine kleisterartige, weisse Masse, bei deren Erwärmen schweflige Säure frei wird. Wasserstoffsäuren zersetzen das Cyanid, unter Entwickelung von Cyanwasserstoffsäure. — Quecksilbercyanid zersetzt sich, nach Bouis, wenn man eine heisse, gesättigte, wässerige Lösung im Sonnenlichte mit überschüssigem Chlorgas behandelt, in Chlorquecksilber, Chlorwasserstoffsäure und Salmiak, welche im Wasser gelöst bleiben, in Cyanchlorid, Kohlensäure und Stickstoff, welche entweichen, und in eine gelbe, ölartige Flüssigkeit, für welche Bouis die Formel: $C_{12}N_4Cl_{14} = C_8N_4Cl_8 + C_4Cl_6$ aufstellt. Diese Verbindung besitzt einen äusserst heftigen, zu Thränen reizenden Geruch und ätzenden Geschmack, ist schwerer als Wasser, unlöslich darin, aber leicht dadurch zersetztbar, unter Bildung von Chlorwasserstoffsäure, Kohlensäure und Stickgas. In Alkohol und Aether ist sie löslich. Nach und nach setzt sich aus derselben, unter Entfärbung, Anderthalb-Chlorkohlenstoff, C_4Cl_6, ab. Beim Erhitzen explodirt sie heftig, bei gelindem Erwärmen zerfällt sie in Stickgas, etwas Kohlensäure und in eine farblose, bei längerem Stehen Krystalle von Chlorkohlenstoff, C_4Cl_6, absetzende Flüssigkeit, welche im reinen Zustande, nach Bouis, die Formel $C_{20}N_4Cl_{22} = C_8N_4Cl_4 + 3\,C_4Cl_6$ hat. — Die gelbe Verbindung $C_{12}N_4Cl_{14}$ zerfällt bei gelindem Erwärmen mit starker Salpetersäure in Stickgas, Kohlensäure und salpeterige Dämpfe, während sich in der Vorlage Chlorkohlenstoff und eine farblose, sehr flüchtige Flüssigkeit verdichtet, für welche Bouis die Formel $C_{12}N_4Cl_{14}O_4 = C_8N_4O_4Cl_8 + C_4Cl_6$ aufstellte. — Beim Digeriren einer Lösung von Quecksilbercyanid mit Jod erhält man rothes Quecksilberjodid und Jodcyan. Digerirt man die Lösung mit Eisenfeilspänen, so wird Quecksilber abgeschieden und Cyaneisen gebildet; enthält aber die Lösung etwas Schwefelsäure, so entsteht statt des Cyaneisens Cyanwasserstoffsäure und schwefelsaures Eisenoxydul. Beim Erhitzen mit Salmiak bildet sich Cyanammonium und Quecksilberchlorid. Alkalilösungen wirken selbst beim Kochen nicht darauf ein. Ammoniakgas wird von Quecksilbercyanid langsam absorbirt; die entstehende Verbindung ist löslich in Wasser (H. Rose).

Quecksilbercyanid, basisches, (Quecksilberoxycyanid, basisches Cyanquecksilber), $HgCy + HgO$. Dasselbe bildet sich beim

Digeriren von Quecksilbercyanid mit Quecksilberoxyd, welches davon in bedeutender Menge aufgenommen wird. Ob sich das Oxyd in mehreren Aequivalentenverhältnissen mit dem Cyanid verbindet, ist noch nicht ermittelt. Die Lösung von gleichen Aequivalenten der beiden Körper krystallisirt in weissen Nadeln, welche wenig in kaltem, reichlicher in heissem Wasser löslich sind, beim Erwärmen in Folge der Bildung von Oxydul grau werden, und sich endlich bei höherer Temperatur, unter Explosion, in Kohlensäure, Cyangas, Stickstoff und Quecksilberdampf zersetzen. — Nach Kühn werden von 1 Aeq. Cyanid 3 Aeq. Oxyd aufgenommen und die Verbindung $HgCy + 3HgO$ erhalten.

Quecksilbercyanid-Doppelverbindungen. Das Quecksilbercyanid bildet mit den positiven Cyanüren eine Reihe von Doppelcyanüren und geht ferner mit vielen Chlorüren, Bromüren, Jodüren und mit verschiedenen Sauerstoffsalzen Verbindungen ein, welche entweder aus den heiss gemischten Lösungen der Bestandtheile beim Erkalten auskrystallisiren oder durch Verdampfen der Lösung krystallisirt erhalten werden.

Quecksilbercyanid-Cyanbarium, $2BaCy + 3HgCy + 23HO$, wurde von Jackson dargestellt, jedoch ist die Formel sehr unwahrscheinlich.

Quecksilbercyanid-Cyancalcium, $CaCy + 2HgCy + 3HO$, von Jackson dargestellt, krystallisirt in Octaëdern.

Quecksilbercyanid-Cyankalium, $KCy + HgCy$. Dieses Salz krystallisirt in luftbeständigen, farblosen Octaëdern, löst sich in $4\frac{1}{2}$ Thln. kaltem Wasser, verknistert stark beim Erhitzen, schmilzt sodann und zerfällt in Quecksilberdampf und Cyangas. Wasserstoffsäuren zersetzen dasselbe vollständig. Sauerstoffsäuren wirken nur auf das Cyankalium. In den Lösungen verschiedener Metallsalze bewirkt die Lösung des Salzes Niederschläge, welche bald einfache Cyanüre, bald Doppelcyanüre sind. — Ausser durch Zusammenbringen der Lösungen von Cyankalium und Quecksilbercyanid erhält man dasselbe auch beim Kochen von Quecksilberoxyd mit einer Lösung von Cyankalium (Gmelin, Rammelsberg).

Quecksilbercyanid-Cyanmagnesium, $MgCy + 2HgCy + HO$, wie das Calcium-Doppelsalz.

Quecksilbercyanid-Cyannatrium, $NaCy + 2HgCy + 8HO$, von Jackson dargestellt, krystallisirt in Octaëdern.

Quecksilbercyanid-Cyanstrontium, $SrCy + HgCy$, von Jackson dargestellt, krystallisirt in vierseitigen Prismen.

Quecksilbercyanid-Chlorammonium, $H_4NCl + 2HgCy$, wird durch Auflösen beider Substanzen und gelindes Eindampfen erhalten, und krystallisirt beim Erkalten in langen, seideglänzenden Nadeln, welche sich leichter in heissem als in kaltem Wasser lösen und an der Luft undurchsichtig werden. In höherer Temperatur wird das Salz zersetzt, unter Entwickelung von Kohlensäure, Cyan, Quecksilber- und Salmiakdämpfen. Ueberlässt man die Mutterlauge dieses Salzes der freiwilligen Verdunstung, so krystallisirt ein anderes Doppelsalz, von der Zusammensetzung $2H_4NCl + HgCy$, in dreiseitigen, glänzenden Blättchen aus (Poggiale).

Quecksilbercyanid-Brombarium, $BaBr + 2HgCy + 6HO$, krystallisirt, nach Caillot, in glänzenden Blättchen.

Quecksilbercyanid-Chlorbarium, $BaCl + HgCy + 4HO$, krystallisirt in schönen, vierseitigen, durchscheinenden Prismen, welche an der Luft verwittern, ohne zu zerfallen. In der Wärme geben sie leicht Krystallisationswasser ab und erleiden in höherer Temperatur Zersetzung (Poggiale).

Quecksilbercyanid-Jodbarium, $BaI + 2HgCy + 4HO$, krystallisirt in quadratischen Tafeln und löst sich in Wasser und Weingeist (Custer).

Quecksilbercyanid-Bromcalcium, $CaBr + 2HgCy + 5HO$, bildet farblose, schiefe, vierseitige Prismen, welche sich sehr leicht in Wasser und Alkohol lösen (Custer).

Quecksilbercyanid-Chlorcalcium, $CaCl + 2HgCy + 6HO$. Eine Lösung von 2 Aeq. Quecksilbercyanid und 1 Aeq. Chlorcalcium scheidet bei gehörig anhaltender Wärme dieses Salz in kleinen prismatischen Nadeln ab, welches leicht löslich in Wasser ist und an der Luft verwittert (Poggiale).

Quecksilbercyanid-Jodcalcium, $CaI + 2HgCy + 6HO$, wie das vorige; von Poggiale dargestellt.

Quecksilbercyanid-Bromkalium, $KBr + 2HgCy + 4HO$, scheidet sich in glänzenden Blättchen aus, welche in kaltem Wasser etwas schwer, in heissem Wasser sehr leicht löslich sind, und auch von Alkohol gelöst werden (Caillot, Brett).

Quecksilbercyanid-Chlorkalium, $KCl + 2HgCy + HO$. Dieses Salz bildet sich sowohl beim Zusammenbringen der Lösungen von Chlorkalium und Quecksilbercyanid, als auch von Cyankalium und Quecksilberchlorid; es krystallisirt in glänzenden, in Wasser und Weingeist ziemlich löslichen Blättchen (Desfosses, Brett).

Quecksilbercyanid-Jodkalium, $KI + 2HgCy$, krystallisirt in grossen silberglänzenden Blättchen oder langen Nadeln; schwerlöslich in Wasser. Säuren scheiden aus der Lösung rothes Quecksilberjodid ab (Caillot, Liebig, Souville).

Quecksilbercyanid-Kobaltchlorür, $2CoCl + HgCy + 4HO$, wird durch Zusammenbringen und Verdunsten der Lösungen beider Bestandtheile erhalten. Dieses Salz krystallisirt in warzenförmigen, gelblich-röthlichen Gruppirungen, welche an der Luft röthlich werden und leicht verwittern. Die concentrirte Lösung des Salzes ist blau, die verdünnte roth (Poggiale).

Quecksilbercyanid-Chlormagnesium, $MgCl + 2HgCy + 2HO$, krystallisirt in prismatischen Nadeln, lässt sich in trockener Luft unverändert aufbewahren, in feuchter Luft aber zerfliesst dasselbe (Poggiale).

Quecksilbercyanid-Manganchlorür, $MnCl + HgCy + 3HO$. Ueberlässt man die Lösungen gleicher Aequivalente der näheren Bestandtheile der freiwilligen Verdunstung, so scheidet sich dieses Doppelsalz in farblosen, vierseitigen, in Wasser leicht löslichen, an der Luft verwitternden Tafeln aus (Poggiale).

Quecksilbercyanid-Nickelchlorür, $NiCl + HgCy + 6HO$?, krystallisirt schwierig, ist blaugrün, zerfliesslich und sehr löslich in Wasser (Poggiale).

Quecksilbercyanid-Quecksilberchlorid, $HgCl + HgCy$. Man erhält diese Verbindung durch Auflösen gleicher Aequivalente Cyanid und Chlorid in Wasser und Verdampfen der filtrirten Flüssig-

keit bei gelinder Wärme. Beim Erkalten scheidet sich die Doppelverbindung in halbdurchscheinenden, vierseitigen Pyramiden aus, welche sich an der Luft nicht verändern und sich in Wasser lösen (Poggiale).

Quecksilbercyanid-Chlorstrontium, $SrCl + 2HgCy + 6HO$, krystallisirt in feinen, seideglänzenden, zu Gruppen vereinigten Prismen, welche sich sehr leicht in Wasser lösen und an der Luft sehr bald ihren Glanz verlieren (Poggiale).

Quecksilbercyanid-Zinkchlorid, $ZnCl + 2HgCy + 6HO$, krystallisirt in geraden vierseitigen Säulen, löslich in Wasser und an der Luft verwitternd (Poggiale).

Zinnchlorid scheint sich mit dem Quecksilbercyanid zu verbinden; doch ist diese Verbindung noch nicht näher untersucht.

Ausser den angeführten Doppelsalzen kennt man noch einige Verbindungen des Quecksilbercyanids mit Sauerstoffsalzen.

Quecksilbercyanid mit ameisensaurem Ammoniak, $HgCy + H_4NO . C_2HO_3$, krystallisirt in dreiseitigen Prismen. Bei 200° C. zersetzt es sich in Wasser, Cyanwasserstoffsäure und Quecksilbercyanid und entwickelt beim Erwärmen mit Schwefelsäure Kohlenoxydgas (Poggiale).

Quecksilbercyanid mit neutralem chromsauren Kali, $3HgCy + 2(KO . CrO_3)$ (Darby) oder $2HgCy + KO . CrO_3$ (Poggiale). Es wird erhalten durch Verdunstenlassen einer Auflösung von gleichen Aequivalenten der constituirenden Salze, und schiesst in hellgelben, blätterigen, in Wasser leicht löslichen Nadeln an, welche sich an der Luft unverändert erhalten und bei höherer Temperatur entzünden.

Quecksilbercyanid mit chromsaurem Silberoxyd, $2HgCy + AgO . 2CrO_3$. Versetzt man die Auflösung des vorhergehen Salzes so lange mit salpetersaurem Silberoxyd, als noch ein Niederschlag entsteht, und darauf, unter Erhitzen bis nahe zum Siedepunkt, mit so viel Salpetersäure, bis alles wieder gelöst ist, so erfolgt beim Erkalten die Ausscheidung dieses prächtig rothen, nadelförmigen Doppelsalzes. Dasselbe ist in heissem Wasser weit löslicher als in kaltem, wird durch kochende concentrirte Salpetersäure zersetzt und explodirt beim Erhitzen (Darby).

Quecksilbercyanid mit essigsaurem Natron, $HgCy + NaO . C_4H_3O_3 + 7HO$, konnte nur einmal aus der Mutterlauge der Lösung beider Salze erhalten werden (Custer).

Quecksilbercyanid und unterschwefligsaures Natron, $HgCy + NaO . S_2O_2$, wurde von Kessler nur einmal erhalten, durch Zusatz von Alkohol zu einer Lösung gleicher Aequivalente beider Salze und Concentriren der Mutterlauge im luftleeren Raum; es krystallisirt in grossen vierseitigen Prismen. *Gr.*

Quecksilberfluoride. Quecksilber und Fluor vereinigen sich zu zwei, den Oxydationsstufen entsprechenden Verbindungen.

Quecksilberfluorür: Hg_2F.

Diese Verbindung sublimirt, mit Quecksilberchlorür verunreinigt, beim Erhitzen des letzteren mit Natriumfluorür (Berzelius).

Quecksilberfluorür-Siliciumfluorid, $3Hg_2Fl + 2SiFl_3$, wird erhalten beim Digeriren von frisch gefälltem, noch feuchtem Quecksilberoxydul mit Kieselfluorwasserstoffsäure, als eine blassgelbe Masse.

Ein Theil der in der Flüssigkeit gelösten sauren Verbindung schiesst beim Abdampfen in kleinen Krystallen an. Das Salz hat einen schwach metallischen Geschmack, löst sich nur wenig in reinem, mehr in Säure haltendem Wasser und wird aus der Lösung durch Chlorwasserstoffsäure gefällt (Berzelius).

Quecksilberfluorid: HgF.

Fein geriebenes Quecksilberoxyd verwandelt sich in concentrirter Fluorwasserstoffsäure in ein hellpomeranzengelbes, in Wasser lösliches Pulver; mit verdünnter Fluorwasserstoffsäure erhält man sogleich eine farblose Auflösung, aus welcher das Quecksilberfluorid beim Abdampfen in dunkelgelben Säulen anschiesst. Dasselbe lässt sich in Platingefässen grösstentheils unzersetzt, unter Bildung von etwas Fluorplatin, sublimiren; beim Erhitzen in Glasgefässen aber erfolgt fast vollständige Zersetzung, unter Bildung von Fluorsilicium und frei werdendem Quecksilber. Vom Wasser wird dasselbe in ein unlösliches, gelbes basisches, und ein farbloses, lösliches saures Salz zersetzt, welches beim Abdampfen wieder Krystalle von Quecksilberfluorid liefert (Berzelius).

Quecksilberfluorid-Fluorammonium entsteht, nach Berzelius, beim Behandeln von Quecksilberfluorid mit wässerigem Ammoniak; das Doppelsalz besitzt eine weisse Farbe.

Quecksilberfluorid-Quecksilbersulfid, $HgFl + 2HgS$. Zur Darstellung desselben leitet man durch eine Auflösung von Quecksilberfluorid in wässeriger Fluorwasserstoffsäure eine zur Ausfällung unzureichende Menge von Schwefelwasserstoffgas. Nach dem Trocknen bei gelinder Temperatur bildet das Doppelsalz ein schweres, weisses, noch Wasser haltendes Pulver; das Wasser entweicht erst nach langem Trocknen in höherer Temperatur, wobei sich das Pulver gelblichweiss färbt. Wird durch kochendes Wasser in lösliches Quecksilberfluorid und unlösliches Quecksilbersulfid zersetzt, verwandelt sich beim Erhitzen in einer Glasröhre in Fluorsilicium, Sauerstoff, Quecksilber und Quecksilbersulfid, und färbt sich mit kalter Kalilauge roth, mit heisser schwarz. (H. Rose).

Quecksilberfluorid-Fluorsilicium, $3HgFl + 2SiFl_3$. Man erhält diese Verbindung beim Auflösen des Quecksilberoxyds in Kieselfluorwasserstoffsäure und Abdampfen der Lösung in kleinen, blassgelben Nadeln, welche beim Erhitzen in Fluorsilicium und Quecksilberfluorid zerfallen. Das Salz wird durch Wasser in gelbes, unlösliches basisches und lösliches saures Salz zersetzt (Berzelius). *Gr.*

Quecksilberhornerz, natürlich vorkommendes Quecksilberchlorür, Hg_2Cl. Ganz von den Eigenschaften des künstlich bereiteten Calomel; findet sich zu Moschellandsberg in Rheinbaiern, zu Idria und Almaden. *Th. S.*

Quecksilberjodide. Das Quecksilber verbindet sich mit Jod in vier Verhältnissen, und bildet damit ein Jodür und ein Jodid, entsprechend den beiden bekannten Chlorverbindungen; ausser diesen kennt man noch ein Superjodid, für welches die entsprechende Chlor- und Bromverbindung fehlt, sowie auch ein intermediäres Jodid, das Quecksilberjodür-Jodid. Beide Elemente vereinigen sich direct, und

zwar bei Anwendung grösserer Mengen unter bedeutender Wärmeentwickelung.

Quecksilberjodür: $Hg_2 I$.

Beim Zusammenreiben von 2 Aeq. Quecksilber mit 1 Aeq. Jod, unter Befeuchtung mit etwas Alkohol, bildet sich vorzugsweise dieses Jodür. Zur Entfernung einer geringen, niemals fehlenden Beimengung von Jodid behandelt man das Product mit Weingeist, welcher das letztere aufnimmt, das Jodür aber ungelöst zurücklässt. — Als die beste Darstellungsmethode empfiehlt Winkler, das Quecksilberjodid mit der erforderlichen Menge Quecksilber zusammen zu reiben, wobei man ebenfalls die Masse mit etwas Weingeist benetzt. Zur Entfernung des etwa noch beigemengten Jodids verfährt man wie oben. — Auf nassem Wege stellt man das Quecksilberjodür dar durch doppelte Zersetzung einer Quecksilberoxydulsalzlösung mit Jodkaliumlösung. Salpetersaures Quecksilberoxydul liefert jedoch in den meisten Fällen ein unreines Präparat, indem die freie Salpetersäure, welche erforderlich ist, um die Lösung in Wasser zu bewerkstelligen, oxydirend auf das Jodür wirkt. Auch hält das salpetersaure Quecksilberoxydul häufig etwas Oxydsalz beigemengt, aus welchem dann Quecksilberjodid gefällt wird. Jedenfalls muss das Jodür sehr schnell von der darüber stehenden Flüssigkeit getrennt und das Product mit Weingeist ausgezogen werden. Die Lösung des essigsauren Quecksilberoxyduls in kaltem Wasser liefert durch Zersetzung mit Jodkaliumlösung reines Quecksilberjodür, und eignet sich daher am besten zur Darstellung desselben auf nassem Wege (Boullay). — Die preussische Pharmacopoe lässt das Quecksilberjodür durch Zusammenreiben von 8 Thln. Quecksilber und 5 Thln. Jod, unter Befeuchten mit Weingeist, bereiten. Wegen der sehr energischen Wirkung des Jodids hat man die grösste Sorgfalt darauf zu verwenden, dass dieses nicht beigemengt sey; das reine Präparat muss also in Weingeist vollkommen unlöslich seyn.

Das Quecksilberjodür ist ein grüngelbes Pulver; specif. Gewicht = 7,65 bis 7,75; in Wasser löst es sich nur äusserst wenig, in Alkohol gar nicht; in Ammoniak ist es löslich unter Zurücklassung eines grauen Rückstandes. Das Quecksilberjodür zeigt sehr wenig Beständigkeit; es zerfällt leicht, unter verschiedenen Umständen, in metallisches Quecksilber und Jodid oder Jodür-Jodid. So erhält man beim Erhitzen desselben ein Sublimat von metallischem Quecksilber und gelbem Jodür-Jodid (Labouré); beim Behandeln mit Lösungen von Jodwasserstoffsäure, Jodkalium und ähnlichen Jodüren zerfällt es in Quecksilber und Jodid, welches letztere sich zu Doppeljodüren löst. Unter Einwirkung des Lichtes erleidet es, besonders im feuchten Zustande, Zersetzung und färbt sich schwarz. — Man hat in neuerer Zeit angefangen das Quecksilberjodür als Medicament zu benutzen, unter den Namen: *Hydrargyrum jodatum flavum* (*Pharm. bor.*), *Protojoduretum Hydrargyri*, *Jodetum hydrargyrosum*.

Quecksilberjodür-Jodid (Dreiviertel-Jodquecksilber), $Hg_4 I_3 = Hg_2 I + 2 Hg I$. Zur Darstellung dieser intermediären Verbindung fällt man eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul durch Jodwasserstoffsäure oder Jodkaliumlösung, und sammelt den Niederschlag erst dann auf einem Filter, wenn er eine gelbe Farbe angenom-

men hat. Nach Boullay setzt man der zur Fällung bestimmten Jodkaliumlösung noch $^1/_2$ Aeq. Jod zu, und erhält dann sofort den gelben Niederschlag von Jodür-Jodid. — Auch auf trockenem Wege, durch Zusammenreiben von Jodid mit $^1/_2$ Aeq. metallischem Quecksilber lässt sich die Verbindung sehr leicht erhalten.

Das Quecksilberjodür-Jodid ist ein gelbes Pulver, welches beim Erhitzen roth wird, dann schmilzt und sich unverändert sublimiren lässt. Die sublimirten Krystalle sind in der Hitze dunkelcarminroth, werden aber beim Erkalten gelb (Inglis, Colin). Jodwasserstoffsäure und Lösungen der Jodüre verwandeln es zuerst in Jodür, indem sie das Jodid auflösen zu Doppeljodüren, und dann erfolgt die Ausscheidung von Quecksilber in Folge der Zersetzung des Jodürs (Boullay). Das Quecksilberjodür-Jodid ist unlöslich in Wasser und Weingeinst; letzterer entzieht der Verbindung kein Quecksilberjodid. Unter dem Einflusse des Lichtes färbt es sich dunkel; im Dunkeln bleibt es unzersetzt.

Quecksilberjodid: HgI.

Dasselbe kann durch Zusammenreiben gleicher Aequivalente Jod und Quecksilber, unter Befeuchten mit Weingeist, dargestellt werden; hierbei entsteht zwar im Wesentlichen Quecksilberjodid, allein nach Mohr findet niemals eine vollständige Vereinigung beider Elemente statt. Das entstehende Product enthält vielmehr immer etwas freies Jod, welches beim Trocknen im Wasserbade entweicht, und Jodür, welches sich bei der Sublimation in Quecksilberjodid und metallisches Quecksilber umsetzt. — Am besten bereitet man sich jedenfalls das Quecksilberjodid durch wechselseitige Zersetzung einer Lösung von Quecksilberchlorid mit einer Lösung von Jodkalium oder Jodeisen. Man löst 8 Thle. Quecksilberchlorid und 10 Thle. Jodkalium, jedes für sich, in Wasser, vermischt beide Lösungen, filtrirt vom entstandenen Niederschlage ab und wäscht denselben sorgfältig aus. Bei Anwendung von Eisenjodür, welches weit billiger ist, übergiesst man 1 Aeq. Jod mit Wasser und verwandelt dasselbe, durch Hinzufügen von Eisenfeilspähnen in Eisenjodür. Die erhaltene Lösung wird sogleich mit der Lösung von 1 Aeq. Quecksilberchlorid gemischt und das niederfallende Quecksilberjodid rasch von der Flüssigkeit getrennt, damit es nicht durch sich ausscheidendes basisches Eisenchlorid verunreinigt werde. — Nach Dublanc übergiesst man 100 Grm. Quecksilber mit 1 Kilogrm. Alkohol, und fügt nach und nach in auf einander folgenden Mengen von je 10 Grm. 124 Grm. Jod hinzu, indem man bei jedesmaligem Zusatz so lange umrührt, bis der Alkohol farblos geworden ist. Nach Hinzufügung der letzten 4 Grm. bleibt der Alkohol gefärbt, in Folge der vollständigen Umwandlung des Quecksilbers in Jodid; letzteres wird mit Alkohol ausgewaschen.

Das so erhaltene Quecksilberjodid ist ein prächtig scharlachrothes Pulver, welches von Wasser nur sehr wenig, wohl aber von Alkohol, besonders heissem, und auch etwas von Aether gelöst wird. Es löst sich leicht in einer Auflösung von Jodkalium und krystallisirt aus der heissen Lösung beim langsamen Erkalten in prächtig rothen Quadratoctaëdern. Das specif. Gewicht beträgt nach Karsten 6,2009, nach Boullay 6,320. — Bei gelindem Erhitzen verwandelt sich die rothe Farbe des Quecksilberjodids in Gelb; in höherer Temperatur schmilzt

es, siedet und sublimirt zu rhomboidalen (2- und 2gliederigen, Mitscherlich, 2- und 1gliederigen, Frankenheim) Platten von ausgezeichnet gelber Farbe (Warrington, Mitscherlich). Das Quecksilberjodid ist also ein dimorpher Körper und zeigt, je nachdem es in der einen oder anderen Form auftritt, eine gelbe oder rothe Farbe. Die gelben Krystalle erhalten jedoch schon bei gewöhnlicher Temperatur, in kürzerer oder längerer Zeit, von selbst ihre ursprüngliche Farbe wieder, indem sie sich in ein Aggregat von rothen Krystallen verwandeln. Beim Zerdrücken, Zerreiben oder Ritzen erfolgt diese Umwandlung sogleich. Am längsten behält dasjenige gelbe Jodid seine Farbe, welches durch mässiges Erhitzen des rothen pulverigen Jodids erhalten worden ist. Die gelben, durch Sublimation erhaltenen Krystalle werden oft schon beim Erkalten wieder roth, in Folge der Reibung oder Erschütterung, welche beim Zusammenziehen des Glases und der Krystalle stattfindet (Mitscherlich). Das Jodid, welches beim Vermischen von Quecksilberchloridlösung mit Jodkaliumlösung auftritt, ist im ersten Augenblick ebenfalls gelb, wird aber sehr rasch unter der Flüssigkeit roth. Die Veränderung lässt sich in diesem Falle sehr deutlich unter dem Mikroskop verfolgen. Zuerst bemerkt man nämlich gelbe rhombische Blättchen, welche unter Abstumpfung ihrer Ecken und Kanten immer kleiner werden und zuletzt verschwinden, während an ihrer Stelle rothe Quadratoctaëder entstehen (Warrington). Die Lösungen des Jodids in Alkohol, Aether, Jodkaliumlösung u. s. w. sind farblos, müssen also die gelbe Modification enthalten; scheidet sich das Jodid langsam in Krystallen daraus ab, so werden diese roth, bewirkt man aber die Ausscheidung rasch, indem man z. B. die weingeistige Lösung in Wasser giesst, so ist das Jodid im ersten Augenblick gelb, wird aber ebenfalls bald roth. — Kalium entzieht dem Quecksilberjodid beim Zusammenreiben, unter Feuererscheinung, das Jod; eine gleiche Wirkung üben viele Schwermetalle entweder für sich, oder bei Gegenwart von Wasser; das sich bildende Jodür vereinigt sich bisweilen mit einem Theil des Quecksilberjodids zu einem Doppeljodür; andere Schwermetalle veranlassen ausserdem auch noch die Bildung eines Amalgams. — Leitet man Chlorgas durch Wasser, worin Quecksilberjodid suspendirt ist, so entsteht eine lebhaft gelbe Lösung von Quecksilberchlorid und Chlorjod, ICl_3 (Filhol).

Jodwasserstoffsäure löst beim Erwärmen 2 Aeq. Quecksilberjodid; beim Erkalten scheidet sich dann zuerst Jodid ab, und aus der Mutterlauge erhält man gelbe nadelförmige Krystalle von sogenanntem sauren Jodid, $HgI.HI$; die Krystalle verlieren schon an der Luft Jodwasserstoffsäure (Boullay).

Quecksilberjodid, basisches, $3\,HgO\,.\,HgI$, wird erhalten beim Zusammenschmelzen von 3 Aeq. Quecksilberoxyd mit 1 Aeq. Quecksilberjodid, oder beim Erhitzen des Quecksilberjodids mit verdünnter Kalilauge. Hierbei erhält man die Verbindung als ein gelblichbraunes Pulver, meistens gemengt mit überschüssigem Oxyd. Ueber das Verhalten dieses Körpers in einem Strom von Ammoniakgas vergl. Art. „Quecksilberbasen“.

Quecksilberjodid-Doppelsalze. Das Quecksilberjodid bildet mit positiven Jodüren eine Reihe von Doppeljodiden, die sogenannten Jodohydrargyrate v. Bonsdorff's. Man erhält dieselben im Allgemeinen durch Auflösen des Jodids in der Lösung des Jodürs und

Verdampfen der Lösung. Sie sind vorzugsweise von Boullay untersucht. Auch mit Chlorüren geht das Quecksilberjodid Verbindungen ein.

Quecksilberjodid-Jodammonium, $H_4NI + HgI + 3HO$, scheidet sich aus einer heissen Lösung von Quecksilberjodid in Jodammonium, nachdem sich vorher reines Jodid ausgeschieden hat, in gelben Nadeln ab. Beim Erhitzen schmilzt und sublimirt dasselbe zum Theil unverändert, zum Theil wird es auch dabei zersetzt. Wasser scheidet daraus Jodid ab (Boullay).

Quecksilberjodid-Jodbarium. Die Lösung des Quecksilberjodids in wässerigem Jodbarium liefert, nachdem sie durch Erkaltenlassen und Verdünnen vom überschüssigen Quecksilberjodid befreit worden ist, gelbliche, in Wasser lösliche Krystalle, welche, nach Boullay, wahrscheinlich die Zusammensetzung $BaI + HgI$ haben. — Die heiss gesättigte Lösung des Quecksilberjodids in Jodbarium setzt beim Erkalten einen Theil des ersteren ab; aus der Mutterlauge scheiden sich dann beim Verdunsten Krystalle ab, welche wahrscheinlich die Zusammensetzung $BaI + 2HgI$ haben. Beim Austrocknen derselben in höherer Temperatur, sowie aus ihrer Lösung in viel Wasser scheidet sich Quecksilberjodid ab (Boullay).

Quecksilberjodid-Jodcalcium, $CaI + 2HgI$?. Beim Sättigen einer Lösung von Jodcalcium mit Quecksilberjodid in höherer Temperatur scheidet sich beim Erkalten ein Theil des letzteren wieder ab; aus der Mutterlauge erhält man beim Verdampfen Krystalle von obiger Zusammensetzung. Wasser scheidet daraus Quecksilberjodid ab, und giebt eine Lösung, welche beim Abdampfen eine gelbe Masse lässt (Boullay).

Quecksilberjodid-Eisenjodür. Die gesättigte Lösung von Quecksilberjodid in Eisenjodür liefert beim Verdunsten über Schwefelsäure gelbbraune Säulen, welche sich an der Luft leicht oxydiren (v. Bonsdorff). Aus einer heiss gesättigten Lösung beider Salze erhält man, nachdem sich ein Theil des Jodids abgeschieden hat, braungelbe, sehr zerfliessliche Nadeln, welche durch Wasser zersetzt, von concentrirter Essigsäure und von Alkohol gelöst werden (Berthemot).

Quecksilberjodid-Jodkadmium wird erhalten beim Zusammenreiben von Cadmiumfeile mit feuchtem Quecksilberjodid und Ausziehen mit Wasser. Es krystallisirt in kleinen, gelblich weissen, sehr löslichen Blättchen (Berthemot).

Quecksilberjodid-Jodkalium. Eine concentrirte Lösung von Jodkalium nimmt bei Siedhitze auf 1 Aeq. 3 Aeq. Quecksilberjodid auf. Beim Erkalten krystallisirt zuerst 1 Aeq. Jodid aus, darauf liefert die Mutterlauge die Verbindung $KI + 2HgI + 3HO$ in langen gelben Prismen. Die Krystalle geben beim Erhitzen zuerst Wasser, dann, indem sie zu einer rothen Flüssigkeit schmelzen, Quecksilberjodid aus; sie sind löslich in Alkohol und Aether (Boullay). Wasser zersetzt dieselben, unter Abscheidung von ungefähr der Hälfte des Jodids, und die Flüssigkeit liefert dann beim Verdampfen eine Salzmasse, welche als $KI + HgI$ betrachtet werden kann (Boullay). Verdünnte Säuren scheiden aus den Krystallen das Quecksilberjodid ab. — Das Kalium-Quecksilberjodid lässt sich auch sehr leicht durch Kochen einer Lösung von Jodkalium mit Quecksilberoxyd erhalten.

Quecksilberjodid-Jodmagnesium. Eine heiss gesättigte Lö-

sung von Quecksilberjodid in Jodmagnesium setzt beim Erkalten Jodid ab; die übrige Flüssigkeit liefert grüngelbe Krystallnadeln, welche sich wohl als MgI + 2HgI betrachten lassen; diese zerfallen mit Wasser in Quecksilberjodid und eine Lösung, welche wahrscheinlich die Verbindung MgI + HgI enthält (Boullay).

Quecksilberjodid-Jodnatrium. Jodnatrium verhält sich gegen Quecksilberjodid wie Jodkalium. Nachdem die Lösung 1 Aeq. Jodid abgesetzt hat, liefert sie beim Verdampfen eine gelbe, nicht krystallinische Masse, welche durch Reiben oder Ritzen roth wird, in Folge der Abscheidung von Jodid. Auch Wasser scheidet Jodid aus. Die davon getrennte Flüssigkeit liefert dann zerfliessliche Krystalle, wahrscheinlich NaI + HgI (Boullay).

Quecksilberjodid-Quecksilberchlorid, HgI + 2HgCl. Diese Verbindung wird erhalten beim Auflösen von Quecksilberjodid in einer heissen Lösung von Chlorid, und scheidet sich beim Erkalten in weissen, zackigen, farrenkrautartigen Blättchen ab (Liebig). Nach Boullay setzt die mit Quecksilberjodid gesättigte Sublimatlösung beim Erkalten ein gelbes Pulver, HgI + HgCl, ab; aus einer weniger gesättigten Lösung dagegen erhält man nach dem gelben Niederschlage auch blassgelbe Krystalle, welche, so wie das gelbe Pulver, in Folge der Abscheidung von Jodid, sehr bald von selbst roth werden.

Quecksilberjodid-Quecksilbersulfid (Quecksilberjodosulfuret) HgI + HgS. Wurde von H. Rose dargestellt durch Digeriren von Quecksilberjodid mit einer zur vollständigen Zersetzung unzureichenden Menge von Schwefelwasserstoffwasser; es bildet ein gelbes Pulver, welches vom unzersetzten Jodid abgeschlämmt werden kann. Dieselbe Verbindung kann auch erhalten werden, wenn man eine Lösung von Quecksilberoxyd und Jod in Chlorwasserstoffsäure mit einer unzureichenden Menge von Schwefelwasserstoff behandelt (Rammelsberg).

Quecksilberjodid-Jodstrontium, wird wie die entsprechende Jodbarium-Doppelverbindung dargestellt (Boullay); gelbliche Krystalle.

Quecksilberjodid-Jodzink, von v. Bonsdorff dargestellt, krystallisirt in gelben, sehr zerfliesslichen rhombischen Säulen.

Quecksilbersuperjodid (Zweifach-Jodquecksilber), HgI_2 soll, nach Hunt, erhalten werden durch Fällen einer wässerigen Lösung von Quecksilberchlorid mit einer Jodkaliumlösung, welche zuvor vollkommen mit Jod gesättigt worden ist. Es bildet ein purpurrothes Pulver, welches beim Erhitzen oder beim Aussetzen an der Luft in rothes Jodid zerfällt. Gmelin hält diesen Körper nur für ein Gemenge von Jodid mit Jod. *Gr.*

Quecksilberlebererz, s. Zinnober.

Quecksilberlegirungen.

Die Legirungen des Quecksilbers mit anderen Metallen heissen insbesondere Amalgame. Siehe d. Art. Bd. I, S. 274 und Suppl. S. 144. *Gr.*

Quecksilbermercaptid, i. e. Aethylsulfid-Quecksilber, s. d. Suppl. S. 86.

Quecksilbermethyl s. **Quecksilberradicale, organische.**

Quecksilbermohr, syn. *Aethiopis mineralis* (s. d.).

Quecksilberoxyde. Sauerstoff und Quecksilber vereinigen sich in zwei Verhältnissen mit einander und bilden zwei basische Oxyde, das Quecksilberoxydul und das Quecksilberoxyd.

Quecksilberoxydul: Hg_2O.

Syn. schwarzes Quecksilberoxyd, *Protoxyde de Mercure*. Wurde 1797 von Moscati entdeckt. Das Quecksilberoxydul lässt sich nur sehr schwierig im reinen Zustande darstellen; in Verbindung mit Säuren bildet sich dasselbe, wenn man Salpetersäure oder Schwefelsäure bei gelinder Temperatur auf überschüssiges Quecksilber einwirken lässt, sowie auch ferner beim Erhitzen von Quecksilberoxydsalzlösungen mit Quecksilber. Zur Darstellung des Quecksilberoxyduls fällt man die Lösung eines Oxydulsalzes oder des Chlorürs mit der Lösung eines fixen Alkalis und nimmt das Auswaschen und Trocknen des Niederschlags bei Lichtabschluss vor. Nach Donovan übergiesst man in Wasser vertheiltes, gepulvertes Quecksilberchlorür sogleich mit einem Ueberschuss an Kalilauge; das so erhaltene Oxydul giebt, nach dem Auswaschen und Trocknen, beim Reiben nur wenige Quecksilberkugeln. Wendet man am Anfang zu wenig Kali an, so bildet sich ein basisches Quecksilberchlorür und bei weiterem Zusatz von Kali ein Gemenge von Oxydul, Oxyd und Metall. — Nach Guibourt lässt sich das Oxydul nicht im reinen Zustande darstellen, indem es sich stets beim Auswaschen, selbst im Dunkeln, zum Theil in Quecksilberoxyd und metallisches Quecksilber zersetzt. Beim Zusammenreiben von Quecksilber und Oxyd erhielt er stets nur ein Gemenge.

Das Quecksilberoxydul bildet ein braunschwarzes bis schwarzes, geschmack- und geruchloses Pulver. Das specif. Gewicht des aus Calomel durch Kali erhaltenen beträgt nach Karsten 8,9503, nach Herapath 10,69. Es ist ausserordentlich leicht zersetzbar; schon bei gewöhnlichem Tageslicht, sowie bei kurzem Reiben in einem Mörser zerfällt dasselbe in metallisches Quecksilber und rothes Quecksilberoxyd, in der Glühhitze aber in Quecksilber und Sauerstoff. Bringt man phosphorige Säure mit dem Oxydul zusammen, so wird dasselbe zu metallischem Quecksilber reducirt und die phosphorige Säure zu Phosphorsäure oxydirt. Ebenso wirkt, nach Graham, Phosphorwasserstoffgas, wiewohl nur langsam, zersetzend darauf ein. Erhitzt man Quecksilberoxydul mit Kalium oder Natrium ungefähr bis zum Schmelzpunkt dieser Metalle, so bildet sich, unter lebhafter Feuererscheinung und schwacher Verpuffung, Quecksilber und Alkali (Gay-Lussac und Thénard). Beim Kochen des Oxyduls mit Jodkaliumlösung erhält man metallisches Quecksilber und Quecksilberjodid-Jodkalium, und bei Ueberschuss des Oxyduls noch Quecksilberjodür.

Quecksilberoxydulsalze. Das Quecksilberoxydul bildet mit den meisten Säuren wohl bestimmte Salze, deren man zwei Reihen, neutrale und basische, unterscheidet. Man erhält dieselben im Allgemeinen theils durch Auflösen von überschüssigem Quecksilber in eini-

gen oxydirenden Säuren, wie Salpetersäure oder Schwefelsäure, theils durch Auflösen des Oxyduls in Säuren, theils endlich durch doppelte Zersetzung. Die neutralen Salze sind weiss und löslich, die basischen meistens gelb gefärbt und unlöslich; die löslichen werden durch Wasser, besonders beim Kochen damit, zum Theil in metallisches Quecksilber und Oxyd zersetzt, zum Theil aber auch so, dass sich ein unlösliches, basisches und ein lösliches saures Salz bildet; die in Wasser unlöslichen lösen sich meistens in verdünnter Salpetersäure. Die neutralen Quecksilberoxydulsalze röthen Lackmus und schmecken metallisch; sie wirken nicht sehr heftig auf den menschlichen Körper. Die Quecksilberoxydulsalze werden durch Glühen verflüchtigt und erleiden dabei grösstentheils Zersetzung; nur Quecksilberchlorür und Quecksilberbromür verflüchtigen sich unzersetzt, und zwar ohne vorher zu schmelzen.

Die Auflösungen der Quecksilberoxydulsalze verhalten sich gegen Reagentien wie folgt: Kalihydrat bewirkt in denselben einen schwarzen, im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslichen Niederschlag von Quecksilberoxydul. Ammoniak verhält sich ebenso; dieser Niederschlag ist in verdünnter Salpetersäure unlöslich, beim Kochen mit derselben aber wird er weiss. Chlorwasserstoffsäure verwandelt den schwarzen Niederschlag allmälig in Quecksilberchlorür. Kohlensaures Kali oder Natron bewirkt einen schmutziggelben, beim Kochen schwarz werdenden, und in einem grossen Ueberschuss des Fällungsmittels fast vollständig löslichen Niederschlag. Aehnlich verhält sich kohlensaures Ammoniak. Phosphorsaures Natron fällt weisses phosphorsaures Quecksilberoxydul, selbst noch bei zehntausendfacher Verdünnung (Pfaff). Chromsaure Alkalien fällen lebhaft ziegelrothes chromsaures Quecksilberoxydul. Oxalsäure und oxalsaure Alkalien bewirken weisse Niederschläge von oxalsaurem Quecksilberoxydul. Kaliumeisencyanür erzeugt einen weissen, gelatinösen Niederschlag von Quecksilbercyanür-Eisencyanür; Kaliumeisencyanid bringt eine rothbraune Fällung von Quecksilbereisencyanid hervor, welches nach längerer Zeit weiss wird. Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium bewirken sogleich, auch bei unzureichender Menge derselben, schwarze Niederschläge von Quecksilbersulfür. Der Niederschlag löst sich nicht in einem Ueberschuss von Ammoniak oder Schwefelammonium, wohl aber in Kalihydrat, wenn man vorher nicht zu wenig Schwefelammonium zugefügt hatte, mit Zurücklassung von metallischem Quecksilber. In dem Filtrate wird alsdann durch Zusatz überschüssiger Säure schwarzes Quecksilbersulfid gefällt. Enthält das angewandte Schwefelammonium viel freien Schwefel, so löst sich der dadurch entstandene Niederschlag vollständig in Kalilauge auf. Chlorwasserstoffsäure, sowie Auflösungen von Chlormetallen bringen, selbst in den kleinsten Mengen, einen weissen Niederschlag von Quecksilberchlorür hervor, welcher in verdünnten Säuren unlöslich ist, und durch Ammoniak schwarz wird. Jodkalium bewirkt einen grünlichgelben Niederschlag, welcher durch einen grösseren Zusatz des Fällungsmittels eine schwärzliche Farbe annimmt und im Ueberschuss desselben unlöslich ist. Dieser Niederschlag besteht immer aus Jodür-Jodid; in verdünnten Auflösungen erscheint derselbe gelb und schwärzt sich leicht unter dem Einfluss des Lichtes. Verdünnte Schwefelsäure fällt weisses schwefelsaures Quecksilberoxydul. — Viele Kör-

per besitzen die Eigenschaft, aus den Auflösungen der Quecksilberoxydulsalze die Abscheidung von metallischem Quecksilber zu bewirken. So fällt z. B. metallisches Zink aus solchen Auflösungen graue Kügelchen von metallischem Quecksilber, welches sich nicht mit dem Zink amalgamirt. Es gehören ferner hierher: metallisches Kupfer, Cadmium, Eisen, Zinn, Blei, Wismuth, Antimon, Arsen, Kohle, Phosphor, phosphorige Säure, schwefelige Säure, Eisenvitriol, Zinnchlorür, Zucker und Terpentin. — Werden Quecksilberoxydulsalze in einer Glasröhre, welche an einem Ende zugeschmolzen ist, mit trockener Soda gemengt, und durch die Löthrohrflamme geglüht, so sublimirt sich Quecksilber als grauer Anflug, in welchem sich sehr leicht bei Berührung mit einem Glasstabe, sichtbare Quecksilberkügelchen bilden. Hierdurch lassen sich die kleinsten Mengen eines Quecksilberoxydulsalzes nachweisen.

Quecksilberoxyd: HgO.

Syn. Rothes Quecksilberoxyd, *Deutoxyde de Mercure.* Das Quecksilberoxyd war schon den Arabern im 8ten Jahrhundert bekannt. Geber und später Richard Lull lehrten es durch Erhitzen des salpetersauren Quecksilberoxyds, und Boyle gegen Ende des 17ten Jahrhunderts durch Erhitzen des Quecksilbers an der Luft darstellen; 1799 gab van Mons eine zweckmässigere Bereitungsweise an, welche durch Fischer 1803 verbessert wurde. — Das Quecksilberoxyd bildet sich, wenn man Quecksilber längere Zeit an der Luft bis zu seinem Siedepunkt erhitzt, sowie auch beim Erwärmen des Metalls mit überschüssiger Salpeter- oder Schwefelsäure. Zur Darstellung grösserer Mengen von Quecksilberoxyd muss man das Metall 3 bis 4 Wochen in einem mit Luft gefüllten, mit einer langen, lose schliessenden Röhre versehenen Glaskolben bis zum Sieden erhitzen; das so erhaltene Product ist der *Mercurius praecipitatus per se.* Oder man zersetzt das salpetersaure Oxyd oder Oxydul, welche man, zur Ersparniss von Salpetersäure, mit gleichviel Quecksilber, unter Befeuchten mit Wasser, bis zur Extinction zusammenreiben kann, mittelst höherer, langsam steigender Temperatur in einem Tiegel, oder besser noch in einem mit Sand umgebenen Glasgefäss, bis die Entwickelung der salpeterigen Säure aufgehört hat. Hierdurch erhält man den *Mercurius praecipitatus ruber* der Pharmaceuten. Siehe übrigens diesen Art. Bd. V, S. 191. Oder man fällt die Lösung eines Quecksilberoxydsalzes durch überschüssiges Kali und wäscht aus.

Das Quecksilberoxyd ist im reinen Zustande gewöhnlich krystallinisch und von zinoberrother Farbe; durch feines Pulvern erhält es aber einen Stich ins Pommeranzengelbe. Das durch Fällen des salpetersauren Quecksilberoxyds mittelst Kali dargestellte Oxyd hat stets eine gelbe Farbe. Das gelbe und das rothe Quecksilberoxyd stellen zwei isomerische Modificationen dar und unterscheiden sich auch in einigen Reactionen von einander. So wird z. B. das gelbe Oxyd vor dem Glühen, wenn es auf nassem Wege dargestellt wurde, leichter von Chlorgas angegriffen als das rothe Oxyd; es verbindet sich ferner in der Kälte mit Oxalsäure, welche nicht auf das rothe Oxyd wirkt. Einige Chemiker betrachten das gelbe Oxyd als Oxydhydrat; so fand Schaffner in dem aus dem Quecksilberchlorid mit Kali niedergeschlagenen Oxyd noch bei 200° C. 3 Aeq. Wasser; Millon hingegen konnte

dieses Hydrat nicht erhalten, seine Versuche stellen vielmehr die Existenz des Quecksilberoxydhydrats in Abrede und sprechen für die Ansicht, dass das gelbe und rothe Quecksilberoxyd nur verschiedene Modificationen sind. Das specif. Gewicht des Quecksilberoxyds beträgt 11,0 (Pol. Boullay), 11,074 (Herapath), 11,1909 (Karsten), 11,29 bei 4° C. im luftleeren Raum (Royer und Dumas); es krystallisirt, nach Saladin, in stumpfen Rhomboëdern. Beim Erwärmen von 0° bis 100° C. dehnt sich das Quecksilberoxyd um 0,00580 seines Volumens aus (Joule und Playfair). Es schmeckt widrig metallisch und wirkt als ein heftiges Gift. An der Luft schwärzt sich dasselbe allmälig; beim Glühen verflüchtigt es sich vollständig, unter Zersetzung in Sauerstoffgas und Quecksilberdampf, welcher letztere sich aber theilweise wieder auf Kosten des Sauerstoffs der Luft oxydirt. Mit Phosphor verpufft das Quecksilberoxyd unter dem Hammer; beim Kochen desselben mit Phosphor und Wasser erhält man Phosphorquecksilber und Phosphorsäure; phosphorige Säure reducirt dasselbe zu metallischem Quecksilber. Erhitzt man Quecksilberoxyd mit Schwefel in einer Retorte, so entsteht eine bedeutende Explosion. Schmelzendes Kalium oder Natrium zersetzen das Quecksilberoxyd unter heftiger Feuererscheinung und schwacher Verpuffung in metallisches Quecksilber und Alkali (Gay-Lussac und Thénard). Beim Erhitzen des Oxyds mit Zinnfeile oder Antimonpulver findet ebenfalls eine Zersetzung unter Feuererscheinung statt. Uebergiesst man das Oxyd mit einer Lösung von Zinnchlorür und erwärmt das Ganze auf 50° bis 60° C., so erhält man Kügelchen von metallischem Quecksilber; das gebildete Zinnchlorid schlägt sich zum Theil als basisches Salz mit nieder (A. Vogel). Eisenoxydulsalze, sowie erhitzte Zuckerlösung bewirken eine Reduction zu Oxydul. Chlorgas verwandelt das Oxyd in der Glühhitze in Quecksilberchlorid und Sauerstoffgas, bei niederer Temperatur aber bildet sich unterchlorige Säure neben Quecksilberchlorid. Concentrirte schwefelige Säure verwandelt das Quecksilberoxyd beim Kochen, unter Bildung von Schwefelsäure, sogleich in laufendes Quecksilber; bei gewöhnlicher Temperatur bilden kleinere Mengen der Säure ein weisses Pulver von schwefelsaurem Quecksilberoxydul, von welchem ein Theil in die Flüssigkeit übergeht; bei Gegenwart von überschüssiger schwefeliger Säure findet eine zwar langsame, aber vollständige Reduction zu metallischem Quecksilber statt. — In Wasser ist das Quecksilberoxyd nicht ganz unlöslich; die Lösung schmeckt stark metallisch, grünt Veilchenhaft, überzieht sich an der Luft mit glänzenden Häutchen metallischen Quecksilbers, wird durch Schwefelwasserstoffgas gebräunt und durch Ammoniak milchig getrübt (Guibourt, Donovan).

Quecksilberoxyd-Ammoniak, syn. Thénard's Knallquecksilber, s. Mercuramin unter Quecksilberbasen.

Quecksilberoxyd-Kalk. Diese Verbindung wird, nach Berthollet, erhalten, wenn man Quecksilberoxyd mit Kalk und Wasser kocht, das Gelöste vom Unlöslichen trennt und das erstere zur Krystallisation abdampft. Die Verbindung schiesst daraus in gelben, durchsichtigen Krystallen an.

Quecksilberoxyd-Jod- und Amid-Quecksilber oder Jod- und Stickstoff-Quecksilber, $HgH_2N + HgI + 2HgO$ oder $Hg_3N + HgI + 2HO$; vergl. Art. „Quecksilberbasen".

Quecksilberoxydsalze. Das Quecksilberoxyd löst sich in Säuren leicht auf und bildet damit neutrale und basische Salze. Die neutralen Quecksilberoxydsalze sind, wenn die Säure nicht gefärbt ist, farblos, die basischen oft gelb, aber auch zum Theil farblos. Durch Wasser werden dieselben in der Weise zersetzt, dass sich das Oxyd, in der Regel jedoch als basisches Salz abscheidet, und in der Lösung freie Säure nebst mehr oder weniger von dem Quecksilberoxydsalz bleibt. Heisses Wasser befördert diese Zersetzung; setzt man dem Wasser jedoch freie Säure zu, so wird dadurch die Ausscheidung des Oxyds oder des basischen Salzes verhindert. Eine Ausnahme hiervon machen das Chlorid, Bromid und Cyanid, indem sich dieselben unzersetzt in kaltem und warmem Wasser auflösen. Die Quecksilberoxydsalze sind heftige Gifte und schmecken unangenehm metallisch; die neutralen röthen Lackmus. Die wässerigen Lösungen der Oxydsalze werden grösstentheils durch dieselben Stoffe zu Metall reducirt, welche die Oxydulsalze reduciren, doch werden sie zuvor oft erst in Oxydulsalze verwandelt. Sie sind alle flüchtig, und zwar grösstentheils unter Zersetzung; das Chlorid, Bromid und Jodid verflüchtigen sich unzersetzt. Die in Wasser unlöslichen Salze sind fast alle in Säuren löslich. — Die Quecksilberoxydsalze werden, nach Schönbein, durch Schütteln mit Kohle zu Oxydulsalzen reducirt.

In ihrem Verhalten gegen Reagentien weichen die Oxydsalze sehr von den Oxydulsalzen ab. Kalihydrat bewirkt einen im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslichen gelben Niederschlag von Quecksilberoxyd. Ammoniak in geringer Menge zur Lösung des salpetersauren Salzes gesetzt, giebt einen in Salpetersäure unlöslichen, weissen Niederschlag; bei Anwendung von überschüssigem Ammoniak löst sich derselbe in Salpetersäure; in einer Lösung, welche viel freie Salpetersäure enthält, bewirkt Ammoniak auch im Ueberschuss keinen Niederschlag. Ebenso bewirkt Ammoniak in der Lösung des schwefelsauren Salzes, wegen der grossen Menge freier Säure, keine Fällung. Die fixen kohlensauren Alkalien erzeugen eine rothbraune Fällung eines basischen Salzes. Kohlensaures Ammoniak verhält sich wie Ammoniak. Cyankalium bewirkt einen weissen, im Ueberschuss löslichen Niederschlag. Phosphorsaures Natron fällt aus der Lösung des salpetersauren Salzes sogleich weisses phosphorsaures Quecksilberoxyd, während in der Lösung des schwefelsauren Salzes kein Niederschlag entsteht. Schwefelammonium und Schwefelwasserstoffgas bildet, in geringer Menge zugesetzt, einen schwarzen Niederschlag von Schwefelquecksilber, der aber durch Schütteln vollständig weiss wird, und aus Schwefelquecksilber nebst unzersetztem Salz besteht. Bei allmäligem Zusatz von einer grösseren Menge des Fällungsmittels durchläuft der Niederschlag alle Nüancen von Weiss bis zum reinsten Schwarz. Der schwarze Niederschlag ist im Ueberschuss des Fällungsmittels, sowie in reinen einfachen Säuren ganz unlöslich, in Königswasser dagegen löst er sich vollkommen. Jodkalium bringt einen zinnoberrothen Niederschlag von Quecksilberjodid hervor, löslich im Ueberschuss des Fällungsmittels, sowie in Chlorwasserstoffsäure. Chromsaures Kali fällt aus nicht sehr verdünnten Lösungen gelbrothes chromsaures Quecksilberoxyd. Durch Chlor-

wasserstoffsäure entsteht in reinen Quecksilberoxydsalzlösungen kein Niederschlag. *Gr.*

Quecksilberpräcipitat, gelber, s. schwefelsaures Quecksilberoxyd, basisches.

Quecksilberpräcipitat, rother, s. *Mecurius praecipitatus ruber*.

Quecksilberpräcipitat, weisser, s. *Mercurius praecipitatus albus*.

Quecksilberradicale, organische. Unter diesem Namen begreift man die von Frankland und von Strecker entdeckten Verbindungen des Quecksilbers mit den Radicalen der Alkoholreihe, Methyl, Aethyl und Amyl u. s. w. Man kennt bis jetzt nur wenige Glieder dieser Körperclasse nebst ihren Verbindungen genauer, nämlich die Aethyl- und Methylquecksilberverbindungen; das von Frankland dargestellte Amylquecksilberjodür ist nur sehr unvollständig gekannt, und wird, wiewohl schwieriger, unter denselben Verhältnissen gebildet, wie das Methylquecksilberjodür.

Aethylquecksilber [1]).

Formel: $C_4 H_5 Hg_2$. Ist mit Sicherheit noch nicht bekannt; Strecker glaubt jedoch, dass es sich unter den gasförmigen Producten befinde, welche entstehen, wenn Jodäthyl und Quecksilber entweder kurze Zeit dem directen Sonnenlichte oder längere Zeit dem zerstreuten Tageslichte ausgesetzt waren. Beim Oeffnen der Röhre und Einleiten des eingeschlossenen comprimirten Gases in Wasser verdichtet sich ein Theil zu ölartigen Tropfen, welche auf der Oberfläche des Wassers in Berührung mit Luft sich ausbreiten und dann alkalisch reagiren. Den Körper, welcher sich so condensirte, hält Strecker für Aethylquecksilber, das durch Oxydation an der Luft in Aethylquecksilberoxyd übergeht.

Aethylquecksilberchlorür (Chlorhydrargyräthyl): $C_4H_5Hg_2Cl$. Scheidet sich in perlmutterglänzenden Blättchen ab, wenn man die wässerige Lösung des salpetersauren Salzes mit Chlorwasserstoffsäure oder einem Chloralkalimetall versetzt.

Aethylquecksilberjodür (Jodhydrargyräthyl): $C_4 H_5 Hg_2 I$; von Strecker dargestellt. Setzt man ein Gemenge von Jodäthyl und Quecksilber dem zerstreuten Tageslicht aus, so erstarrt die ganze Flüssigkeit nach einigen Wochen zu einer Menge farbloser Krystalle der obigen Verbindung, welche man aus einer erwärmten Mischung von Alkohol und Aether beim Erkalten in feinen irisirenden Blättchen umkrystallisirt erhält. Die Anwendung des directen Sonnenlichtes ist hierbei nicht statthaft, da das Aethylquecksilberjodür unter dem Einflusse desselben zersetzt wird, indem sich die Krystalle zuerst gelb, dann roth färben und sich zuletzt vollständig in Jodquecksilber verwandeln. Sie besitzen einen unangenehmen, sehr lange haftenden Geruch, sublimiren bei 100° C. langsam, schmelzen in höherer Temperatur und verflüchtigen sich bei raschem Erhitzen unzersetzt. Das Jodhydrargyräthyl ist in Wasser fast unlöslich, löst sich aber in grossen

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCII, S. 75.

Mengen von Alkohol und Aether; in siedendem Ammoniak und Kalihydrat löst es sich auf und krystallisirt beim Erkalten unverändert wieder aus; ein geringer Antheil scheint jedoch zersetzt zu werden.

Salpetersaures Aethylquecksilberoxyd wird erhalten, wenn man die alkoholische Lösung von Aethylquecksilberjodür mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, das entstandene Jodsilber abfiltrirt und das Filtrat unter der Luftpumpe verdunsten lässt. Es krystallisirt dabei in wasserhellen Prismen aus, ist sehr leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol. Chlorwasserstoffsäure oder Chloralkalien scheiden Aethylquecksilberchlorür ab.

Methylquecksilber.

Formel: $C_2H_3Hg_2$. Ist für sich noch nicht dargestellt.

Methylquecksilberchlorür (Chlorhydrargyromethyl) scheidet sich in perlmutterglänzenden Blättchen aus, wenn man die wässerige Lösung von salpetersaurem Methylquecksilberoxyd mit Chlorwasserstoffsäure oder einem Chlormetall versetzt (Strecker).

Methylquecksilberjodür, $C_2H_3Hg_2I$. Von Frankland [1]) entdeckt. Wird Jodmethyl mit metallischem Quecksilber 6 bis 8 Tage lang der Einwirkung des Sonnenlichtes ausgesetzt, so gesteht zuletzt die Flüssigkeit zu einer farblosen, krystallinischen Masse, aus welcher mittelst Aether das Methylquecksilberjodür ausgezogen werden kann. Dasselbe scheidet sich beim freiwilligen Verdunsten der ätherischen Lösung in kleinen, farblosen Krystallblättchen ab, welche in Wasser unlöslich, in Alkohol ziemlich löslich, in Aether und Jodmethyl leicht löslich sind. Das Methylquecksilberjodür ist bei gewöhnlicher Temperatur nur wenig flüchtig, und verbreitet einen schwachen, aber eigenthümlich unangenehmen Geruch, welcher beim Einathmen lange einen ekelerregenden Geschmack hinterlässt. In einem Luftstrome bis 100° C. erhitzt, verschwindet es rasch; es schmilzt bei 143° C. und sublimirt unzersetzt in glänzenden, dünnen Krystallblättchen.

Fixe Alkalien und Ammoniak verwandeln diesen Körper in Methylquecksilberoxyd, welches sich im Ueberschuss jener Reagentien löst; aus diesen Lösungen fällt Schwefelammonium Methylquecksilbersulfür als schwach gelblichen, flockigen Niederschlag.

Salpetersaures Methylquecksilberoxyd, $C_2H_3Hg_2O . NO_5$, bildet sich, nach Strecker, wenn man die alkoholische Lösung der Jodverbindung mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt; nachdem man das Jodsilber abfiltrirt und das Filtrat unter der Luftpumpe der freiwilligen Verdunstung überlassen hat, krystallisirt dasselbe in perlmutterglänzenden Blättchen. Es ist in Wasser äusserst löslich, wenig in Alkohol; schmilzt bei 100° C. zu einer farblosen Flüssigkeit, welche beim Erkalten krystallinisch erstarrt. *Gr.*

Quecksilbersalbe ist ein inniges Gemenge von Quecksilber mit Fett, welches zu Einreibungen häufig verwendet wird. Das Verhältniss der Ingredenzien ist verschieden. Die hannoversche und preussische Pharmakopoe geben folgende Vorschrift: Quecksilber 12 Unzen, Hammeltalg 8 Unzen, Schweineschmalz 16 Unzen. Die Mischung ge-

---

[1]) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. LXXXV, S. 361; Phil. trans. f. 1852; Jahresber. v. Liebig u. Kopp, f. 1853, S. 574.

schieht in einem Mörser von Porcellan, Marmor oder Gusseisen mit flachem Boden vermittelst eines breiten, sich gut an die Wände des Mörsers anschliessenden Pistills und zwar so, dass man das Quecksilber zuerst mit einer kleinen Quantität Talg zusammenreibt und nachdem dasselbe so vollständig getödtet ist, dass selbst mit der Loupe keine Kügelchen mehr wahrnehmbar sind, das übrige Gemisch von Talg und Schmalz, welches inzwischen geschmolzen und unter Umrühren wieder etwas erkaltet ist, nach und nach hinzufügt.

Mit ganz frischem Fette ist diese Tödtung des Quecksilbers eine ziemlich langwierige Arbeit, so dass man allerhand Vorschläge zur Beschleunigung derselben gemacht hat. Unter diesen bewährt sich am meisten der Zusatz von etwas Schwefeläther, der nachher wieder verdunstet, oder von alter Quecksilbersalbe, weshalb die preussische Pharmacopoe verordnet, dass die oben angegebene Quantität Quecksilber zunächst mit 2 Unzen alter Salbe verrieben und dann erst das übrige Fett zugesetzt werden soll. Die gute Wirkung der alten Salbe beruht ohne Zweifel darauf, dass das darin enthaltene Fett durch Berührung mit der Luft zäher geworden ist, denn mit altem, ranzigem Fett oder mit Terpentinöl geht die Tödtung des Quecksilbers viel leichter vor sich. Der Aether löst von dem Fett etwas auf und giebt eine schmierige Mischung, zu welcher das Quecksilber grosse Adhäsion hat.

Die Wirkung der Luft erstreckt sich bei der Quecksilbersalbe nicht bloss auf das Fett, sondern auch auf das Metall, indem eine längere Zeit aufbewahrte Salbe neben metallischem Quecksilber auch Quecksilberoxydul in seifenartiger Verbindung mit den Säuren des Fetts enthält. *Wp.*

Quecksilberseife ist eine Verbindung von Quecksilberoxydul mit Oel- und Margarinsäure, welche man durch Präcipitation einer Lösung von venetianischer Seife in Wasser mit salpetersaurem Quecksilberoxydul erhält. Der Niederschlag wird wohl ausgewaschen und durch Pressen von anhängendem Wasser befreit. Er bildet anfänglich eine weisse, beim Waschen mit warmem Wasser leicht blaugrau werdende Masse von salbenartiger Consistenz, die in Weingeist unlöslich ist. Piepenbring verwandelt die Quecksilberseife durch Zusatz von Kalilauge in eine weiche, schwarzgraue Masse, die nichts anderes ist als Kaliseife mit eingemengtem Quecksilberoxydul. Muschkin-Pusckking bereitet daraus durch Zusatz von Aetzammoniakflüssigkeit eine Art Liniment. Hebert giebt zur Bereitung der Quecksilberseife folgende Vorschrift: man digerirt 125 Thle. Quecksilber mit eben so viel Salpetersäure bis zur völligen Auflösung, schmilzt dann 530 Thle. gewaschenes Kalbsfett in einer Porcellanschale und fügt unter Rühren die Quecksilberlösung hinzu. Endlich werden noch 60 Thle. Natronlauge von 36^0 hinzugemischt. Das Product soll in Wasser löslich seyn. Hier und da ist unter dem Namen Quecksilberseife eine Mischung von Quecksilbersalbe mit schwarzer Seife gebräuchlich. *Wp.*

Quecksilberselencyanid, von Crockes dargestellt; Formel: $Hg\,Cy\,Se_2$. Diese Verbindung wird erhalten durch Fällen von Quecksilberchlorid mit überschüssigem Kaliumselencyanid als ein voluminöser Niederschlag von nadelförmigen Krystallen. Bei einem Ueberschusse von Quecksilberchlorid besteht der Niederschlag aus $Hg\,Cy\,S_2 + Hg\,Cl$ und bildet gelbliche Krystalle, welche aus Alkohol

umkrystallisirt werden. Diese Verbindung ist nur wenig in kaltem, etwas mehr in heissem Wasser löslich, löst sich aber ziemlich leicht in Alkohol und verdünnter Chlorwasserstoffsäure; aus der letzteren Lösung scheidet sich jedoch nach einiger Zeit Selen aus. *Gr.*

Quecksilberseleniet, HgSe. Es kommt in der Natur hin und wieder vor und begleitet dann nicht selten das Selenblei; aber auch auf künstlichem Wege kann dieser Körper erhalten werden, durch directe Vereinigung der beiden Bestandtheile in höherer Temperatur. Das Quecksilberseleniet bildet eine zinnweisse Masse, welche in höherer Temperatur, ohne vorher zu schmelzen, in grauen metallglänzenden Blättchen sublimirt, und die den meisten Lösungsmitteln hartnäckig wiederstehen. Von Königswasser wird dasselbe als selenigsaures Quecksilberoxyd aufgelöst; Salpetersäure bewirkt dieselbe Oxydation, aber nur nach lange anhaltendem Kochen.

Selenquecksilber-Selenblei, Selenquecksilber-Schwefelquecksilber, Selenquecksilber-Selenzink siehe Art.: Selenerze. *Gr.*

Quecksilberstickstoff, syn. Trimercuramin; siehe Art.: Quecksilberbasen.

Quecksilbersulfurete. Mit Schwefel bildet das Quecksilber die den beiden Oxyden entsprechenden Schweflungsstufen.

Quecksilbersulfür: Hg_2S.

Quecksilbersulfuret, Halb-Schwefelquecksilber. Diese Verbindung ist der schwarze Niederschlag, welcher durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium in den Auflösungen der Quecksilberoxydulsalze hervorgebracht wird. Zur Darstellung desselben mittelst Schwefelwasserstoff wendet man eine Auflösung von essigsaurem Quecksilberoxydul und nicht des salpetersauren Salzes an, da die frei werdende Salpetersäure oxydirend wirkt. Am besten thut man, eine verdünnte Auflösung des salpetersauren Salzes in eine verdünnte Auflösung von Ammonium- oder Kaliumsulfhydrat zu tröpfeln; auch lässt sich sehr gut eine Auflösung des Quecksilberchlorürs hierzu benutzen (Berzelius).

Das Quecksilbersulfür ist nach dem Trocknen ein tiefschwarzes Pulver, welches schon bei gelindem Erwärmen in Quecksilbersulfid und metallisches Quecksilber zerfällt; letzteres bleibt dem Sulfid in Form zarter Kügelchen beigemengt. Bei stärkerer Hitze sublimirt zuerst metallisches Quecksilber, darauf Zinnober (Berzelius).

Quecksilbersulfid: HgS.

Einfach-Schwefelquecksilber. Das Quecksilbersulfid ist im amorphen Zustande schwarz, im krystallisirten Zustande roth und stellt in diesem letzteren den schon seit den ältesten Zeiten bekannten Zinnober (*Cinnabaris*) dar.

Amorphes Quecksilbersulfid. Werden Quecksilber und Schwefel in dem erforderlichen Verhältnisse anhaltend zerrieben oder geschüttelt, so erfolgt die chemische Vereinigung beider Elemente. — Beim Erhitzen von 6 Thln. Quecksilber mit 1 Thl. Schwefel findet die Vereinigung unter schwacher Verpuffung statt. Ferner erhält man das amor-

phe Schwefelquecksilber beim Fällen der Auflösung eines Quecksilberoxydsalzes mit Schwefelwasserstoffgas und den löslichen Sulfureten oder Sufhydraten; beim Schütteln von Quecksilber mit Fünffach-Schwefelammonium oder Fünffach-Schwefelkalium, sowie auch durch sehr gelindes Erwärmen des Zinnobers bei abgehaltener Luft.

Das auf die eine odere andere Weise bereitete amorphe Quecksilbersulfid ist ein sammtschwarzes Pulver oder eine grauschwarze Masse. Wird dasselbe bei Luftabschluss hinreichend stark erhitzt, so erhält man ein Sublimat von Zinnober; an der Luft erhitzt, verbrennt der Schwefel und das Quecksilber verflüchtigt sich; mit Alkalien oder deren kohlensauren Salzen geglüht, verflüchtigt sich alles Quecksilber und es bleibt eine Schwefelleber zurück. Das Quecksilbersulfid widersteht den Lösungsmitteln sehr hartnäckig; durch Digeriren mit sehr concentrirter Salpetersäure wird es zersetzt, unter Abscheidung von Schwefel; mässig verdünnte Salpetersäure wirkt so gut wie gar nicht darauf ein; von Königswasser wird es ziemlich leicht aufgelöst. In einer concentrirten Auflösung von Schwefelkalium ist es gleichfalls löslich; die Auflösung erstarrt beim Verdampfen zu einer Masse farbloser, feiner Nadeln eines Sulfosalzes von der Zusammensetzung: $KS + HgS + 5\,HO$. Wasser zersetzt dieses Salz, unter Ausscheidung von schwarzem Schwefelquecksilber.

Krystallisirtes Quecksilbersulfid, syn. Zinnober, *Cinnabaris*, *Vermillon*. Der Zinnober findet sich in der Natur und ist das wichtigste Quecksilbererz. Der bei Weitem grösste Theil des in den Handel gebrachten Zinnobers wird durch Sublimation des amorphen Quecksilbersulfids dargestellt.

Bereitungsweise zu Idria. Man schüttet Quecksilber und gepulverten Schwefel in kleine Fässer, welche im Inneren hervorspringende Leisten haben, und durch ein Mühlwerk um ihre Axe gedreht werden. In jedes dieser Fässer giebt man auf 42 Pfund Quecksilber 8 Pfund Schwefel und lässt dieselben im Winter 3 Stunden, im Sommer 2 Stunden sich um ihre Achse bewegen, um eine recht innige Mischung, zum Theil schon eine chemische Verbindung, zu bewerkstelligen. Von dem hierbei resultirenden kaffeebraunen Pulver werden 100 Pfd. in gusseiserne Sublimirkolben geschüttet und darin, nachdem man einen eisernen Helm aufgesetzt hat, einer gelinden Hitze ausgesetzt, um zuerst das hygroskopische Wasser zu entfernen, dann den überschüssigen Schwefel zu vertreiben und die vollständige chemische Verbindung beider Elemente, welche mit einer Explosion verbunden ist, zu bewirken. Sobald dies geschehen ist, werden die eisernen Helme, nachdem man die Masse aufgelockert hat, durch irdene ersetzt, Vorlagen vorgelegt und starke Hitze gegeben. Hierbei setzt sich der beste Zinnober in dem Helme ab, welchen man, nach beendigter Sublimation und Erkaltung des Apparates zerschlägt; der in der Röhre und Vorlage verdichtete, minder reine Zinnober wird bei der nächsten Sublimation als Zusatz angewandt (Wehrle).

Chinesisches Verfahren. Man sublimirt 1 Thl. Schwefel mit 4 Thln. Quecksilber in einem irdenen Kruge, auf welchen ein eiserner Deckel, den man immer feucht hält, gekittet ist, unterhält das Feuer 24 Stunden lang, zerschlägt den Krug nach dem Erkalten, trennt das minder reine Sublimat, pulvert das reinere und schüttet das Pulver in ein grosses Gefäss mit Wasser. Durch 2- bis 3maliges Decantiren wird

der Zinnober gereinigt und nachher getrocknet. — Zur Darstellung des Zinnobers auf dem Wege der Sublimation im Kleinen unterwirft man das durch Erhitzen von 1 Thl. Schwefel mit 6 Thln. Quecksilber bereitete schwarze Sulfid in einer Arzneiflasche oder in einem kleinen Kolben der Sublimation. — Als Nebenproduct gewinnt man Zinnober auch bei der Darstellung von Antimonchlorid, unter dem Namen *Cinnabaris Antimonii.*

Der durch Sublimation erhaltene Zinnober ist eine dunkelrothe, strahlig-krystallinische Masse; allein in diesem Zustande kommt er gewöhnlich nicht in den Handel, sondern er wird meistens gleich da, wo man ihn bereitet, äusserst fein präparirt, weil die zu seiner Anwendung als Malerfarbe erforderliche ausgezeichnete rothe Farbe nur im Zustande der feinsten Vertheilung zum Vorschein kommt. Die Verschiedenheit des Farbentons und des Feuers des in den Handel gebrachten präparirten Zinnobers rührt indessen nicht allein von dem grösseren oder geringeren Grade der Vertheilung, sondern auch von der Beschaffenheit der Materialien, der Bereitungsweise und vielleicht sehr wesentlich von der Behandlung mit gewissen Agentien her. Der fast carminrothe chinesische Zinnober ist wegen der Schönheit seiner Farbe besonders gesucht; man schrieb dieselbe vor einigen Jahren einem Gehalte an Schwefelantimon zu, was sich jedoch als falsch erwiesen hat. Man erhält indessen, nach Wehrle, einen dem chinesischen völlig gleichen, antimonfreien Zinnober, wenn man gewöhnlichen Zinnober mit 1 Proc. Schwefelantimon sublimirt, die resultirende stahlgraue, nach dem Pulvern braunrothe Masse fein zerreibt, wiederholt mit Schwefelleber kocht und nach dem Auswaschen mit Chlorwasserstoffsäure digerirt. — Auch soll es wesentlich zur Erhöhung der Farbenschönheit des Zinnobers beitragen, wenn man denselben im fein gemahlenen Zustande mehrere Monate lang an einem dunkeln Orte, mit Wasser oder sehr verdünnter Salpetersäure übergossen, stehen lässt.

In Idria wird der Stückzinnober zerklopft und mit Wasser zwischen gevöhnlichen Mühlsteinen gemahlen. Je länger man das Mahlen andauern lässt, desto heller wird die Farbe des Productes. Dieser Zinnoberbrei wird dann zuerst mit kaltem und darauf mit heissem Wasser übergossen und endlich in Schüsseln auf eisernen Platten, unter welchen ein Zug von den Sublimationsgefässen hergeht, getrocknet. (Mitscherlich's Lehrbuch).

Auch auf nassem Wege kann Zinnober von vorzüglicher Schönheit erhalten werden. Das schwarze, amorphe Quecksilbersulfid geht in Berührung mit den Sulfureten der Alkalimetalle, bei gewöhnlicher Temperatur nach längerer Zeit, in der Wärme sehr rasch in rothes, krystallisirtes Sulfid über. Von den vielen in neuerer Zeit gegeben Vorschriften zur Darstellung des Zinnobers auf nassem Wege können nur die vorzüglichsten hier erwähnt werden. Nach Martius wird ein Gemenge aus 1 Thl. Schwefelblumen und 7 Thln. Quecksilber in einem starken, durch einen Kork verschliessbaren Glasgefässe mit 2 bis 3 Thln. concentrirter Schwefelleberlösung übergossen, und das Gefäss, zwischen Sägespähnen eingepackt, an den oberen Balken der Säge einer Sägemühle befestigt. In 2 bis 3 Tagen erhält man durch das beständige Schütteln schon bei gewöhnlicher Temperatur, den schönsten Zinnober. Diese Methode gewährt einmal den Vortheil, dass man der Mühe des

Reibens überhoben ist, dann aber auch den, dass hierbei nicht der Uebergang des Zinnobers in den braunen Zustand zu befürchten ist, welcher beim Erhitzen so leicht eintritt. — Das Brunner'sche Verfahren besteht darin, dass man 300 Thln. Quecksilber mit 114 Thln. Schwefelblumen bis zum Verschwinden der Quecksilberkügelchen verreibt, dem Gemenge eine Auflösung von 75 Thln. Aetzkali in 400 bis 450 Thln. Wasser, oder eine entsprechende Menge von Kalilauge und Wasser zusetzt, dann allmälig bis auf 45° C. erwärmt und diese Temperatur, ohne sie zu überschreiten, möglichst gleichförmig andauern lässt. Anfangs wird beständig mit dem Pistill umgerührt, später nur von Zeit zu Zeit. Das verdunstende Wasser muss immer ersetzt werden, damit das Gemenge niemals eine gallertartige Consistenz erhält. Nach einigen Stunden fängt die schwarze Farbe an sich zu vermindern und die rothe sich zu zeigen; man digerirt so lange, bis sich das schönste Scharlachroth zeigt. Nach 8 bis 12 Stunden, bei grösseren Mengen erst nach längerer Zeit, ist der Process beendet. Der entstandene Zinnober wird durch Schlämmen von dem dabei befindlichen metallischen Quecksilber getrennt. — Nach Liebig erhält man sehr schönen Zinnober durch Digeriren von frisch gefälltem weissen Präcipitat mit einer Auflösung von Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium, welches zuvor mit Schwefel gesättigt wurde. Bei einer Temperatur von 40 bis 50° C. geht die anfangs enstandene schwarze Farbe durch Rothbraun in die carminrothe Farbe des chinesischen Zinnobers über, und zwar um so rascher, je concentrirter die Flüssigkeit ist. Durch nachherige gelinde Digestion mit concentrirter Kalilauge wird die Farbe noch lebhafter. — Nach Doebereiner erwärmt man Quecksilber mit einer Lösung von Fünffach-Schwefelkalium unter fortwährendem Reiben so lange gelinde, bis sich das Ganze nach ungefähr $1^1/_2$ Stunden in ein dunkelrothes Pulver verwandelt hat, decantirt alsdann die Flüssigkeit, welche Einfach-Schwefelkalium enthällt, und durch Digeriren mit Schwefel zu einer neuen Zinnoberbereitung wieder brauchbar wird, und reibt das Pulver mit einer geringen Menge verdünnter Kalilauge bei einer Temperatur von 40 bis 45° C., bis es brennend roth erscheint. Sollte etwa der Zinnober durch zu langes Erhitzen mit Schwefel und Kalilauge braun geworden seyn, so lässt sich, nach Storch, die rothe Farbe durch gelindes Erwärmen mit Wasser wieder herstellen.

Der natürliche, sowie mancher künstlich sublimirte Zinnober zeigen deutliche Krystalle des hexagonalen Systems, deren Grundform ein spitzes Rhomboëder ist; der durch Sublimation erhaltene erscheint meistens in farbigen Massen. Das specif. Gewicht des natürlichen ist 8,0 bis 8,1, das des künstlich sublimirten 8,0602 (Karsten), 8,124 (Boullay). In grösseren Massen besitzt er eine cochenillrothe Farbe, Durchsichtigkeit und Diamantglanz; die Farbe des Pulvers ist scharlachroth. Der Zinnober wird beim Erhitzen dunkler, fast schwarz, steigert man jedoch die Hitze nicht bis zur Sublimation, so kehrt beim Erkalten die ursprüngliche Farbe wieder zurück. Erhitzt man fein gepulverten, oder auf nassem Wege dargestellten Zinnober in einer Glassröhre bis zur Sublimation und taucht diese dann schnell in kaltes Wasser, so zeigt sich der Zinnober vollständig in schwarzes Sulfid umgewandelt (Fuchs). In seinem chemischen Verhalten stimmt der Zinnober im Allgemeinen mit dem amorphen Quecksilbersulfid überein, nur dass er von Lösungsmitteln noch schwieriger angegriffen wird. Mit Bleioxyd geglüht,

entwickelt der Zinnober schweflige Säure und Quecksilber, und lässt sehr reines metallisches Blei zurück.

Da namentlich der auf künstlichem Wege bereitete Zinnober als pharmaceutisches Präparat, so wie in der Technik als Farbematerial ausgedehnte Anwendung findet, so ist es wichtig, sich von der Reinheit desselben zu überzeugen. Mögliche Verfälschungsmittel sind: Ziegelmehl, Eisenoxyd, Mennige, Chromroth und Drachenblut. Das reine Präparat muss sich beim Glühen vollständig und ohne Verbreitung eines brenzlichen Geruches verflüchtigen, und darf, mit Salpetersäure übergossen, nicht braun werden.

Quecksilbersulfid-Schwefelbarium bildet sich durch Auflösen des amorphen Sulfids in wässerigem Schwefelbarium (Rammelsberg).

Quecksilbersulfid-Schwefelkalium, $KS + HgS + 5\,HO$. Entsteht durch Auflösen des schwarzen Quecksilbersulfids in einer concentrirten Auflösung von Schwefelkalium und bildet seideglänzende, farblose Nadeln, welche sich zwischen Fliesspapier pressen und trocknen lassen. Unter Wasser wird dieses Doppelsalz in seine näheren Bestandtheile zersetzt, indem sich schwarzes Quecksilbersulfid ausscheidet.

Gr.

Quecksilbersublimat s. Quecksilberchlorid.

Quecksilberturpeth s. Mineralturpeth.

Quecksilbervitriol, i. e. schwefelsaures Quecksilberoxyd.

Queensmetall. Queensmetall ist eine hauptsächlich in der Metallwaarenindustrie von Birmingham gebrauchte Metalllegirung, die in ihrer Zusammensetzung, Eigenschaften und Anwendung dem Britanniametall am nächsten kommt, und welche wohl gegenwärtig ziemlich von diesem verdrängt ist. Das Britanniametall besteht aus 9 Thln. Zinn und 1 Thl. Antimon (die darin gefundenen Kupfer-, Zink- oder Wismuththeile betragen zusammen nur sehr wenig und erscheinen mehr als zufällige, vielleicht durch Einschmelzen von Queensmetall oder Pewter hinzugekommen, denn als wesentliche Beimengungen). Das Queensmetall ist Britanniametall, dem $^1/_{10}$ Wismuth und $^1/_{10}$ Blei zugesetzt worden, es besteht also aus 9 Thln. Zinn, 1 Thl. Antimon, 1 Thl. Blei und 1 Thl. Wismuth.

B—y.

Quellerz s. Raseneisenstein.

Quellsäure, Quellsatzsäure, s. Humus Bd. III, S. 930 ff.

Quendelöl, *Oleum Serpylli*, wird durch Destillation des Feldquendels, *Thymus Serpyllum*, mit Wasser gewonnen, ein blassgelbes bis bräunlich gefärbtes, dünnflüssiges, eigenthümlich gewürzhaft riechendes und schmeckendes, sauerstoffhaltiges flüchtiges Oel, dessen chemische Stellung nicht weiter bekannt ist.

Ml.

Quercetin s. Quercitron.

Quercia ist der Name einer problematischen Substanz, welche Scattergood in der Rinde einer amerikanischen Eiche, *Quercus falcata*,

fand. Sie soll ein weisses, geruch- und geschmackloses, in Aether, Alkohol und Wasser unlösliches Pulver seyn, das basische Eigenschaften besitzt und mit Mineralsäuren unlösliche Verbindungen eingeht.

Wp.

Quercin nennt Gerber[1]) einen krystallisirbaren Bitterstoff, welcher sich in der Eichenrinde findet und von Salicin bestimmt verschieden ist. Zur Darstellung desselben kocht man die Rinde mit Kalkmilch aus und filtrirt heiss. Das erkaltete Filtrat wird mit kohlensaurem Kali versetzt und die von dem entstandenen Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit zur Trockne abgedampft. Den Rückstand digerirt man mit 80procentigem Alkohol, destillirt den grössten Theil des Alkohols ab, digerirt mit Knochenkohle und bringt durch Abdampfen zur Krystallisation.

Das Quercin bildet weisse, geruchlose, bitter schmeckende Krystalle. 100 Thle. Wasser von + 15° C. lösen davon 7,3 Thle. auf, die Löslichkeit wächst aber bedeutend mit der Temperatur. Absoluter Alkohol, Aether und Terpentinöl haben keine Wirkung darauf, wasserhaltiger Alkohol löst das Quercin um so leichter, je schwächer er ist. Die Lösungen reagiren neutral. Concentrirte Schwefelsäure färbt das Quercin gelb, nicht roth, wie Salicin; beim Erhitzen geht die Farbe in Braun über. Setzt man Wasser zu, so scheidet sich ein bräunlich gelbes Pulver ab, das in heissem Wasser wenig, in Alkohol etwas mehr löslich ist. Concentrirte Salpetersäure löst das Quercin in der Kälte ohne Färbung, scheint dasselbe aber bei längerer Berührung in einen sauren, gelben Körper zu verwandeln. Beim Erhitzen entwickelt sich eine rothgelbe Farbe und gelbe Flocken scheiden sich aus. Concentrirte Salzsäure, Phosphorsäure und Essigsäure lösen das Quercin ohne Veränderung auf. Ebenso wirken verdünnte Kalilauge und Kalkwasser. In der wässerigen Lösung des Quercins entsteht nur durch basisch essigsaures Blei ein geringer Niederschlag, andere Metallsalze, kohlensaures Kali, Tannin und Leimlösung sind ohne Wirkung.

Wp.

Quercit, Eichelzucker, nennt Dessaignes[2]) eine eigenthümliche Substanz, welche von Braconnot[3]) in den Früchten von *Quercus racemosa* und *sessiliflora* entdeckt und für Milchzucker gehalten wurde.

Formel: $C_{12}H_{12}O_{10}$.

Der Quercit krystallisirt aus schwachem Weingeist in farblosen Prismen, verliert bei 110° C. nichts an Gewicht, schmilzt bei 235° C. und sublimirt darüber hinaus ohne merkliche Zersetzung. Mit Salpetersäure giebt er Oxalsäure, aber keine Schleimsäure, mit concentrirter Schwefelsäure bildet er eine gepaarte Säure, deren Barytsalz unkrystallisirbar ist, mit Salpeterschwefelsäure liefert er ein detonirendes Product, welches sich durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak wieder in Quercit zurückführen lässt. Beim Kochen mit Kali wird der Quercit wenig gebräunt, aus schwefelsaurem Kupferoxyd scheidet er selbst nach Zusatz von Kali beim Kochen nur wenig Kupferoxydul aus. Mit basisch essigsaurem Blei entsteht erst nach Hinzufügnng von Ammoniak ein Niederschlag. Der Quercit löst Baryt mit Leichtigkeit und

---

[1]) Archiv der Pharm. Bd. XXXIV, S. 167. — [2]) Compt. rend. T. XXXIII, p. 308. — [3]) Annal. de chim. et de phys. [3] T. XXVII, p. 392.

giebt damit eine gummiartige Verbindung, die 29,41 Proc. Baryt enthält und bei + 150° C. 5,92 Wasser verliert. Er lässt sich weder mit Bierhefe noch Käse in Gährung versetzen. *Wp.*

Quercitrein
Quercitrin } s. Quercitron.
Quercitrinsäure

Quercitron (Quercitronrinde, Quercitronholz), ist die im Handel vorkommende, aus geraspelten Spähnen und Pulver bestehende gelbe Farbsubstanz, die aus der Rinde und dem Splint der in Nordamerika (besonders Carolina, Georgien, Pensylvanien) einheimischen Färbereiche, *Quercus tinctoria*, *Quercus nigra*, *Quercus citrina* (daher der Name Quercitron) gewonnen wird. Sie dient in Nordamerika auch zum Gerben, in Europa nur in der Färberei.

Es hat sich zuerst Chevreul mit der Untersuchung dieser Drogue beschäftigt; er fand darin Gerbsäure, einen braunen, Leimlösung ebenfalls fällenden Farbstoff, und einen gelben Farbstoff, der nach der Behandlung der Abkochung mit Hausenblase in Lösung bleibt, und sich aus derselben beim Abdampfen ausscheidet, welchen er Quercitrin nannte.

Bolley [1]) überzeugte sich, dass der so gewonnene Farbstoff nicht rein sey, beschrieb ein anderes Verfahren seiner Reindarstellung und ermittelte die Zusammensetzung des gelben Pigments, dem er wegen seiner schwach sauren Eigenschaften den Namen Quercitronsäure gab.

Preisser [2]) gab sich ebenfalls mit der Untersuchung des Quercitronfarbstoffs ab, wollte aus demselben einen ungefärbten sauerstoffärmeren Körper hergestellt haben, den er Quercitrin nannte, während Chevreul's Quercitrin (Bolley's Quercitronsäure) von ihm den Namen Quercitrein erhielt.

Rigaud [3]) endlich nahm die Arbeit über diesen Farbstoff wieder auf, blieb bei dem von Bolley angegebenen Verfahren der Reindarstellung stehen, fand durch Elementaranalyse dessen Kohlenstoffgehalt um weniges höher als Bolley, bestätigte des Letzteren Angaben über die Eigenschaften des Pigments, und wies dessen Spaltbarkeit in Zucker und einen von ihm (nach Analogie von Phloretin) Quercetin genannten, bisher nicht bekannten Körper nach.

Im Nachfolgenden wird, mit Beseitigung der von Preisser eingeführten Bezeichnung und des von Bolley gegebenen Namens Quercitronsäure, der gelbe Farbstoff seinen ursprünglich von Chevreul gegebenen, von Rigaud wieder aufgenommenen Namen Quercitrin tragen.

Das Quercitrin wird dargestellt aus dem pulverigen Theil des käuflichen Quercitrons durch Extrahiren mit 85procentigem Weingeist im Pelouze'schen Deplacirungsapparat, Zusatz von Hausenblaselösung zu dem weingeistigen Auszug, Filtriren, Abdampfen eines grossen

---

[1]) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. XXXVII, S. 101. — [2]) Journ. de pharm. et de chim. [3] T. V, p. 191; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXII, S. 129. — [3]) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. XL, S. 283.

Theils Weingeist unter allmäliger Ergänzung durch ein gleich grosses Volum Wasser, Ausgiessen des Rückstandes in eine flache Schale, sehr langsames Verdunsten unter allmäligem Zusatz von Wasser. Die gelben kugelförmigen Abscheidungen am Boden der Schale werden gesammelt. Zuweilen treten braune ölartige Tropfen an der Oberfläche der Flüssigkeit auf, die mit Fliesspapier entfernt werden. Der gesammelte gelbe Niederschlag wird durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Ausscheiden mit Wasser gereinigt, wobei sich am Boden des Gefässes krystallinische Krusten sammeln, die unter der Luftpumpe getrocknet werden, und als rein zu betrachten sind, wenn sie gleichmässig von Farbe und frei von Asche sind (Bolley).

Das Quercitrin ist eine blassschwefel-, blasschromgelbe, bei reflectirtem Licht glänzende, unter dem Mikroskop betrachtet, durchscheinende Blättchen darstellende Masse. Die mit dem Mikroskop deutlich erkennbaren Krystalle gehören dem ein und einaxigen System an, und stellen theils rhombische, theils rectanguläre, theils ungleich sechsseitige Täfelchen dar (Bolley), welche das Licht nicht polarisiren (Rigaud). Dieselben lösen sich in 4 bis 5 Thln. absolutem Alkohol und etwa 400 Thln. heissem Wasser (Bolley), (in 425 Thln., Rigaud). Sie sind in kaltem Wasser fast unlöslich, ebenso in Aether, löslich in heisser Essigsäure, in verdünnter Aetznatronlösung und in wässerigem Ammoniak (Rigaud).

Durch trockene Destillation bildet sich neben den gewöhnlichen Producten ein gelbes Sublimat, wahrscheinlich unverändertes Quercitrin. Mit Braunstein und Schwefelsäure destillirt, liefert es Ameisensäure (Bolley), desgleichen mit chromsaurem Kali in Schwefelsäure (Rigaud). Die Lösung wird durch Eisenchlorid (auch bei 4- bis 5000facher Verdünnung, Rigaud) dunkelgrün gefärbt (Chevreul).

	Im Mittel von 5 mit Kupferoxyd ausgeführten Analysen erhielt Bolley (C = 6)	Rigaud im Mittel von 3 Analysen mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrom ausgeführt.
C	52,486	53,39
H	4,958	5,05
O	42,556	41,56
	100,000	100,00

Aus diesen Ergebnissen berechnete Bolley die Formel $C_{16}H_9O_{10}$ für seine Quercitronsäure, und für die von ihm dargestellte Bleiverbindung mit dem höchsten Bleigehalt $PbO . C_{16}H_8O_9$.

Rigaud versuchte die Bestimmung des Aequivalents auf anderem Wege. Er fand, dass das Quercitrin durch Behandeln mit verdünnten Mineralsäuren unter Bildung von Zucker zerlegt werde. Das Aequivalent des Quercitrins ermittelte er durch die Bestimmung der Zuckermenge, die durch Zerlegen bestimmter Mengen von Quercitrin gebildet wurde, und gelangte, unter der Annahme, dass die austretende Zuckermenge einem Aequivalent entspreche, durch Vergleichung des Kohlenstoffgehalts dieses Zuckers zu dem des Rückstandes zu dem Schluss, dass dieser (das Quercetin) 24 Aeq., das Quercitrin daher 36 Aeq. Kohlenstoff enthalten müsse.

Die Formel $C_{36}H_{20}O_{21}$ schliesst sich ziemlich gut an das Mittel der von Rigaud ausgeführten Analysen an, doch hält er (wahrschein-

lich weil eine der Wasserstoffbestimmungen unter den Betrag der Formel käme) die Formel $C_{36}H_{19}O_{21}$ für die wahrscheinlichere [1]).

Quercetin ($C_{24}H_9O_{11}$) ist das Spaltungsproduct, welches Rigaud neben Zucker durch Uebergiessen kleiner Mengen 0,3 bis 0,4 Gramm Quercitrin mit der zur Lösung nöthigen Wassermenge, Erhitzen, Versetzen mit 50 bis 60 Tropfen verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. auf 5 Vol. Wasser) und 12- bis 14stündiges Erwärmen im Wasserbade erhielt. Es scheiden sich bei dieser Behandlung bräunliche, in kaltem Wasser fast unlösliche Flocken aus, die durch Filtriren von der Flüssigkeit getrennt werden. Rigaud erhielt in mehrfach wiederholten Versuchen im Mittel 44,35 Proc. Zucker und 61,44 Proc. Quercetin, woraus sich ergiebt, dass gleichzeitig mit der Spaltung des Quercitrins Wasser aufgenommen wird.

Das Quercetin ist nach dem Auswaschen und Trocknen ein citronengelbes Pulver mit einem Stich ins Grüne, das unter dem Mikroscop sich als durchsichtige Krystallnadeln darstellt, die das Licht nicht polarisiren. Es ist geschmack- und geruchlos, an der Luft unveränderlich, löst sich wenig in heissem Wasser, leicht in Alkohol; in warmer Essigsäure ist es löslich und wird beim Erkalten wieder abgeschieden. Es hat den Charakter einer schwachen Säure, in schwacher Kali- oder Natronlösung ist es auflöslich, wird aber durch Säurezusatz wieder abgeschieden. Die Lösung desselben in wässerigem Ammoniak wird an der Luft dunkler und zuletzt humusartig. Eisenchlorid färbt dasselbe grün. Es giebt eine intensivere und reinere Färbung auf den Fasern als das Quercitrin.

Rigaud fand im Mittel von 4 Analysen

$$\begin{aligned} C &= 59{,}23 \\ H &= 4{,}13 \\ O &= 36{,}64 \\ \hline & 100{,}00 \end{aligned}$$

und giebt ihm die Formel $C_{24}H_9O_{11}$. Demnach wäre der Zusammenhang dieses Körpers zum Quercitrin folgender:

$$\begin{array}{ccccccc} \text{Quercitrin} & + & \text{Wasser} & = & \text{Traubenzucker} & + & \text{Quercetin} \\ C_{36}H_{19}O_{21} & + & 2HO & = & C_{12}H_{12}O_{12} & + & C_{24}H_9O_{11}. \end{array}$$

Diese Formeln verlangen 44,66% Zucker, und gefunden wurde 44,35%
und 59,80% Quercetin „ „ 61,44%.

Quercitronzucker nennt Rigaud den Zucker, welchen er auf die angegebene Weise aus dem Quercitrin ausschied, und der ihm als ein Kohlehydrat von höherem Wasserstoff- und Sauerstoffgehalt als die bekannten Zuckerarten einen besonderen Namen zu verdienen scheint. Der über Schwefelsäure, bis keine Gewichtsabnahme mehr erfolgte, getrocknete Zucker zeigte die Zusammensetzung $C_{12}H_{15}O_{15}$. Der Quercitronzucker ist hellgelb, krystallinisch, merklich süsser als Traubenzucker, wirkt schnell reducirend auf alkalische Kupferoxydlösung und dreht nicht die Polarisationsebene. *B—y.*

---

[1]) Ad. Wurtz macht in den Annales de chim. et de physique darauf aufmerksam, dass die Formeln $C_{38}H_{20}O_{22}$ für Quercitrin, und $C_{26}H_{10}O_{12}$ für Quercetin sich vollkommen gut an Rigaud's Analysen anschliessen.

Quercitrongelb
Quercitronsäure } s. Quercitron.
Quercitronzucker

Quickbrei, syn. Amalgam.

Quillayin ist der Name einer dem Saponin verwandten, vielleicht damit identischen Substanz, welche sich nach Boutron-Charlard und Henry [1]) in der Rinde einer mexicanischen Pomaone, *Quillaya saponaria* findet, die man dort zum Waschen gebraucht, wie bei uns die Seifenwurzel. *Wp.*

Quinetin nennt Marchand [2]) ein Zersetzungsproduct des Chinins, welches durch Oxydation desselben mittelst Bleisuperoxyd und Schwefelsäure dargestellt wird. Man kocht eine Auflösung von schwefelsaurem Chinin mit Bleisuperoxyd unter allmäligem Zusatz von Schwefelsäure so lange, bis aus der Flüssigkeit durch Ammoniak oder kohlensaures Natron nichts mehr gefällt wird. Hierbei entwickelt sich Kohlensäure und die Flüssigkeit färbt sich dunkel. Die freie Säure wird alsdann mit Bleioxyd entfernt, die Flüssigkeit filtrirt, abgedampft, der Rückstand in Wasser wieder aufgelöst, durch Schwefelwasserstoff vom Blei befreit und das Filtrat abermals verdampft. Der jetzt bleibende Rückstand ist das Quinetin, welches jedoch keine einfache Substanz zu seyn scheint, da es sich durch Wasser in einen löslichen und einen unlöslichen Theil scheiden lässt. Der erste ist roth, schmeckt bitter, löst sich mit rother Farbe in Wasser, Alkohol, Aether, Schwefelsäure und Salpetersäure; die wässerige Lösung wird durch Alkalien gelb, durch Säuren wieder roth. Beim längeren Kochen verwandelt er sich in einen schwarzen, unlöslichen Körper. Der in Wasser unlösliche Körper lässt sich aus Alkohol krystallisirt erhalten. Er löst sich in Alkohol und Aether mit violetter Farbe und wird durch öfteres Auflösen und Abdampfen in Wasser löslich. *Wp.*

Quintessenz. Man bezeichnet heutiges Tages mit diesem Namen den oder die therapeutisch wirksamen Bestandtheile eines Stoffs; z. B. Tannin ist die Quintessenz der Galläpfel, Atropin der Belladonna u. s. w. Die Alchemisten unterschieden vier Essenzen, entsprechend den vier Aristotelischen Elementen; Raimund Lull fügte die fünfte, *quinta essentia*, hinzu und bezeichnete damit den Weingeist, seiner belebenden Wirkung halber. Nachher nannte man die weingeistigen Auszüge Essenzen, welche jetzt Tincturen heissen. *Wp.*

Quirinusöl ist eine Art Steinöl von dicklicher Consistenz, welches seinen Namen von der Capelle des heiligen Quirinus zu Tegernsee erhalten hat, in welcher es quillt. Es ist bräunlich gelb, bei auffallendem Lichte olivengrün, hat ein specif. Gewicht = 0,835 bei + 21° C. und enthält, nach Kobell, reines Steinöl, ein flüchtiges Oel, woraus sich bei — 6,2° C. ein Stearopten absetzt, welches sich durch Behandlung mit Schwefel-

[1]) Journ. de Pharm. 1828, Bd. XIV, S. 247. — Archiv der Pharm. Bd. XXXVII, S. 82. — [2]) Journ. de chim. med. 1848, Juill. p. 362 sec.

säure und Salpetersäure in Quellsatzsäure verwandelt, eine harzige Substanz und Paraffin [1]). *Wp.*

Quittenschleim s. Pflanzenschleim.

R.

Radicale; Radicaltheorie. Mit dem Namen „Radical" hat man ursprünglich, und schon vor der Begründung der heutigen Radicaltheorie durch Berzelius, in den organischen Säuren die meist aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehenden hypothetischen näheren Bestandtheile belegt, welche übrig bleiben, wenn man von den diese Säuren constituirenden Elementen den Sauerstoff entfernt denkt. Da man sich von diesen Radicalen vorstellte, dass sie dem Sauerstoff gegenüber eine ähnliche Stellung einnehmen, wie die einfachen Elemente, Schwefel, Stickstoff u. a. zu dem Sauerstoff in den unorganischen Säuren, der Schwefelsäure, Salpetersäure u. s. w., so nannte man auch diese elementaren Bestandtheile der unorganischen Säuren Radicale, und zwar zum Unterschiede von jenen zusammengesetzten, einfache Radicale. Später nahm Berzelius zusammengesetzte Radicale nicht allein in den organischen Säuren, sondern überhaupt in allen (sauerstoffhaltigen) organischen Verbindungen an, und erklärte den Unterschied zwischen organischen und unorganischen Körpern dadurch, dass in der unorganischen Natur alle oxydirten Körper ein einfaches Radical, alle organischen Substanzen dagegen ein zusammengesetztes Radical haben.

Diese Vorstellungsweise ist ziemlich allgemein acceptirt worden, und Liebig hat die organische Chemie geradezu als die Chemie der zusammengesetzten Radicale definirt. Seitdem man erkannt hat, dass verschiedene der unorganischen Chemie zuzurechnende Verbindungen, z. B. Untersalpetersäure, NO_4, Amid, H_2N, Uranyl, U_2O_2 u. a. m., gleichfalls die Rolle einfacher Elemente spielen, und zu den zusammengesetzten Radicalen zählen, nennt man mit Rücksicht auf den Umstand, dass alle organischen Körper Kohlenstoff als sogenanntes organisches Hauptelement enthalten, die organische Chemie wohl besser die Chemie der zusammengesetzten kohlenstoffhaltigen Radicale.

Wir verstehen gegenwärtig unter organischen Radicalen solche kohlenstoffhaltige Atomcomplexe, welche sich wie einfache Elemente verhalten, d. h. die Fähigkeit besitzen, mit den einfachen Stoffen oder anderen zusammengesetzten Radicalen Verbindungen einzugehen, die sich ähnlich verhalten, wie die Verbindungen zweier Elemente, und welche sich wie die einfachen Radicale der unorganischen Chemie von einem Element auf das andere übertragen lassen, überhaupt in ihren Verbindungsverhältnissen denselben Gesetzen folgen, die in der unorganischen Chemie gültig sind. — Die Hypothese, dass alle orga-

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. VIII, S. 305. — Repert. f. d. Pharm. Bd. IX, S. 290.

nische Verbindungen solche zusammengesetzte Radicale enthalten, führt den Namen Radicaltheorie.

Wie es scheint, können sämmtliche Elemente an der Constituirung organischer Radicale Theil nehmen, auch Chlor und Sauerstoff nicht ausgenommen. Berzelius, welcher an der ursprünglichen Auffassung festhielt, der gemäss man sich in sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen allen Sauerstoff zu den übrigen elementaren Bestandtheilen derselben, dem Radical, in derselben Beziehung stehend dachte, wie sämmtliche Sauerstoffatome in der Schwefelsäure zu dem Schwefelradical, fand natürlicher Weise in der Annahme sauerstoffhaltiger Radicale einen Widerspruch mit jener Vorstellung, und verwarf daher diese Annahme als unstatthaft.

Noch nach einer anderen Richtung hin weichen gegenwärtig die Ansichten der meisten Chemiker über die Natur der organischen Radicale von denjenigen ab, welche man früher darüber hegte. Es galt den Anhängern der Radicaltheorie vor nicht sehr langer Zeit noch allgemein für eine selbstverständliche Sache, und Berzelius namentlich hielt daran bis zuletzt wie an einem Dogma fest, dass die organischen Radicale unveränderliche Atomgruppen seyen, deren Bestehen durch den elektrochemischen Gegensatz der sie grade constituirenden elementaren Bestandtheile bedingt werde. Als daher Dumas im Jahre 1839 die höchst wichtige Entdeckung machte, dass im Essigsäurehydrat drei Wasserstoffatome durch ebensoviel Chloratome substituirt werden können, und als bald darauf Melsens nachwies, dass die so gewonnene Chloressigsäure unmittelbar und vollständig wieder in Essigsäure zurückgeführt werden kann, wonach nicht zu bezweifeln war, dass beide Säuren gleiche Constitution besitzen, hielt Berzelius jene Thatsachen für so völlig unverträglich mit der bis dahin allgemein gültigen Annahme des Acetylradicals in der Essigsäure, dass er dieselbe ganz fallen fallen liess, und dafür die Hypothese aufstellte, die Essigsäure sey eine gepaarte Verbindung von Oxalsäure mit Methyl.

Auch Dumas liess mit jener Entdeckung die Radicaltheorie, aber nicht bloss in Anwendung auf die Essigsäure, sondern überhaupt ganz und gar fallen, und suchte dagegen eine neue Hypothese, die sogenannte Typentheorie zu begründen, indem er den Grundsatz aussprach, dass die Rolle, welche ein Element in der organischen Zusammensetzung spielt, nicht auf den ursprünglichen Eigenschaften desselben, sondern lediglich auf dem Platze beruht, welchen es in der Verbindung einnimmt.

Die zahlreichen ähnlichen Entdeckungen, welche der der Chloressigsäure gefolgt sind, und die darüber gepflogenen interessanten wissenschaftlichen Verhandlungen haben zur Folge gehabt, dass gegenwärtig von der Mehrzahl der Chemiker das frühere Dogma der Unveränderlichkeit organischer Radicale aufgegeben ist, weil dasselbe mit der Erfahrung im Widerspruch steht. Dass organische Radicale (vielleicht in allen organischen Verbindungen) existiren, ist zu einer fast nicht mehr bestrittenen Thatsache geworden; ebenso scheint es erwiesen, dass die meisten Radicale, ohne eine gänzliche Auflösung zu erleiden, einen und selbst mehrere ihrer Bestandtseile, namentlich den Wasserstoff, Atom für Atom gegen andere Elemente vertauschen können, und merkwürdiger Weise selbst gegen solche Elemente, welche hinsichtlich ihrer chemischen Natur dem Wasserstoff diametral gegenüber stehen.

Wie sich voraussehen lässt, besitzen die Verbindungen der durch einen solchen Substitutionsprocess gewonnenen, z. B. der chlorhaltigen Radicale, abweichende Eigenschaften von denen der ursprünglichen Radicale, doch sind diese Unterschiede, z. B. zwischen dem Anilin und Bromanilin, der Essigsäure und Chloressigsäure, häufig so gering, dass man annehmen muss, es seyen in diesen Fällen die sich gegenseitig substituirenden Elemente in dem Radical auf die Bestimmung der chemischen Natur desselben von sehr untergeordnetem Einfluss.

Nicht alle Radicale gestatten den Austausch ihrer Wasserstoffatome gegen Chlor u. a. ebenso leicht, wie das Acetyl, und oft verhält sich in dieser Beziehung sogar ein und dasselbe Radical sehr verschieden je nach der Natur der Verbindung, in welcher es auftritt. Im Allgemeinen scheinen die Substitutionsprocesse in den organischen Radicalen desto leichter von Statten zu gehen, je fester die constituirenden Bestandtheile zu einem Ganzen verbunden sind.

Wie jene Substituirbarkeit des Wasserstoffs in organischen Radicalen namentlich durch Chlor mit der elektrochemischen Theorie in Einklang zu bringen ist, bleibt für den Augenblick noch eine offene Frage. Dieselbe auf Grund jener Erscheinungen ohne Weiteres über Bord werfen zu wollen, weil sie dieselben für den Augenblick unerklärt lässt, erscheint ebensowenig gerechtfertigt, als das frühere Aufgeben der Radicaltheorie, weil damit die Substitutionserscheinungen unverträglich zu seyn schienen.

Die Radicaltheorie würde gewiss schon viel früher eine allgemeine Anerkennung gefunden haben, wenn nicht die Schwierigkeit, die zahllosen hypothetischen organischen Radicale zu isoliren, Manche die Existenz derselben hätte bezweifeln lassen. Das Cyan und Kakodyl waren lange Zeit die einzigen im freien Zustande richtig dargestellten Radicale, und als solche die Grundpfeiler jener Theorie. Erst in der neuesten Zeit ist es gelungen, die Alkoholradicale zu isoliren. Gleichwohl sind letztere Kohlenwasserstoffe von vielen Chemikern nicht als Radicale anerkannt, zunächst deshalb nicht, weil man in dem Vorurtheil befangen war, es müssten diese Alkoholradicale, die sich so lange und hartnäckig der Abscheidung aus ihren Verbindungen entzogen hatten, mit sehr in die Augen springenden, energischen chemischen Affinitäten begabt seyn, wogegen sie fast ganz indifferente Körper sind, wie der freie Wassertoff, als dessen Analoga man sie wirklich zu betrachten hat. Gegen die Vorstellung, dass das isolirte Methyl, Aethyl u. s. w. wirklich die Radicale sind, die in den Methyl- und Aethyl-Verbindungen angenommen werden, hat man ein weiteres Argument der Beobachtung entlehnt, dass das specif. Gewicht derselben in Gasform doppelt so gross ist, wie es sich berechnet, wenn man nämlich bei dieser Berechnung von der ziemlich allgemein zutreffenden und deshalb von Einigen für ein Naturgesetz gehaltenen Regel ausgeht, dass bei gasförmigen organischen Verbindungen die Summe von den Dampfdichten der sie constituirenden Elemente, durch die Zahl 4 dividirt, die Zahl giebt, welche der Dampfdichte der betreffenden Verbindung entspricht. Die dieserhalb gemachte Annahme, dass das Atomgewicht der isolirten Alkoholradicale doppelt so hoch sey, als die der eigentlichen hypothetischen Radicale, scheint eine weitere Begründung durch das sogenannte Gesetz der Regelmässigkeit der Siedepunktsdifferenzen zu erhalten, insofern nämlich die Differenz der Siede-

temperaturen, z. B. von den isolirten Radicalen Butyl $C_8 H_9$ und Amyl $C_{10} H_{11}$, nicht 20° C., sondern gegen 40° C. beträgt. Hierbei darf jedoch nicht übersehen werden, dass diese Gesetzmässigkeit eine beschränkte ist, und die Siedepunktsdifferenzen homologer Verbindungen in verschiedenen Reihen oft sehr verschieden sind, wie dies namentlich durch die neuesten Untersuchungen von Kopp[1]) erwiesen ist.

Von viel grösserer Bedeutung für die Frage nach den Atomgewichten der für die Alkoholradicale angesehenen isolirten Kohlenwasserstoffe ist unstreitig die unlängst von Wurtz[2]) gemachte interessante Entdeckung der sogenannten gemischten Radicale. Nach Wurtz existirt unter anderen zwischen dem Butyl und Amyl ein intermediärer Kohlenwasserstoff, das Butyl-Amyl, $C_8 H_9 . C_{10} H_{11}$, welches sich auf ganz demselben Wege wie das Butyl und Amyl selbst darstellen lässt. Wie nämlich Butyl aus Butyljodür und Amyl aus Amyljodür durch Behandlung mit Natrium entstehen, so bildet sich aus einer Mischung äquivalenter Mengen von Butyl- und Amyljodür, wenn man sie mit Natrium zersetzt, eine chemische Verbindung von Butyl mit Amyl. Besonders bemerkenswerth ist hierbei der Umstand, dass die Siedetemperatur des Butyl-Amyls circa 24° C. höher liegt als die des Butyls, und ebensoviel niedriger als die des Amyls.

Wurtz findet in diesen sehr interessanten Beobachtungen einen weiteren Beweis für die Vorstellung, dass das Atomgewicht des Butyls und Amyls verdoppelt werden müsse, und dass sie eine analoge Constitution wie das Butyl-Amyl besitzen, wie sich in folgender Zusammenstellung ausspricht.

		Siedepunktsdifferenz.
Butyl	$C_{16} H_{18} = C_8 H_9 . C_8 H_9$	circa 24° C.
Butyl-Amyl . .	$C_{18} H_{20} = C_8 H_9 . C_{10} H_{11}$	circa 24° C.
Amyl	$C_{20} H_{22} = C_{10} H_{11} . C_{10} H_{11}$	

Es bleibt für den Augenblick unentschieden und fraglich, ob jene Thatsachen Beweiskraft genug haben, um darauf hin das Atomgewicht des Butyls, Amyls und der anderen isolirten Alkoholradicale zu verdoppeln. Jedenfalls würde daraus weiter zu folgern seyn und wird von einigen Chemikern angenommen, dass auch der Wasserstoff, von dem die Alkoholradicale Homologe sind, ferner das Chlor und viele andere Elemente im isolirten Zustande ein noch einmal so hohes Atomgewicht haben, als sie in ihren Verbindungen besitzen. Ehe man aber diese Ansicht adoptirt, müssen erst noch stärkere Beweise herbeigebracht werden.

Die Alkoholradicale sind in ausgedehnter Weise fähig, den Wasserstoff, als dessen Analoga wir sie betrachten müssen, in den verschiedensten Verbindungen zu ersetzen, so in dem Ammoniak und Ammonium, ferner den Phosphor-, Arsen-, Antimon-Wasserstoff u. a. m. Hierdurch entstehen dann neue, die sogenannten gepaarten Radicale, als deren Prototyp das Kakodyl (Bimethylarsen) gelten kann. Auch solche Metalle, von denen Wasserstoffverbindungen noch gar nicht bekannt sind, z. B. Zink, Zinn, Blei u. a. m., vereinigen sich mit Methyl, Aethyl u. s. w. zu dem Kakodyl ähnlichen Verbindungen (Radicalen).

Diese gepaaarten Radicale sind meist mit sehr hervorragenden

---

[1]) Annal. der Chem. Bd. 96, S. 1 ff. — [2]) Annal. der Chem. Bd. 96, S. 364. — Annal. de Chim. et de Phys. [3] T. XLIV, p. 275.

Affinitäten begabt, und besitzen in der Regel viel grössere Verwandtschaft zu Sauerstoff, Chlor u. s. w., als die darin enthaltenen Metalle selbst. Aber, was sehr beachtenswerth ist, sie vermögen von diesen letzteren Elementen im günstigsten Falle niemals so viele Atome zu binden, wie die freien Metalle. Die höchste Oxydationsstufe des Bimethylarsens, die Kakodylsäure, enthält im hypothetisch wasserfreien Zustande nur 3 Atome Sauerstoff, während das sauerstoffreichste Oxyd des Arsens selbst deren 5 Atome enthält.

Diese Beziehungen sind nichts weniger als zufällig, vielmehr scheint darin, worauf Frankland zuerst aufmerksam gemacht hat, eine gewisse Gesetzmässigkeit obzuwalten. Nämlich je mehr Atome eines Alkoholradicals mit 1 Atom eines Metalls zusammentreten, desto weniger Sauerstoff- und Chloratome vermag hernach letzteres zu binden, so dass es beinahe den Anschein hat, als fände eine wirkliche Substitution der einzelnen Sauerstoffatome durch Alkoholradicale statt. Es ist bis jetzt noch kein Fall bekannt, dass ein Metall eine grössere Anzahl von Methyl-, Aethyl- u. s. w. Atomen aufnimmt, als es Sauerstoffatome zu binden vermag; und wenn, wie z. B. beim Zink, ein Metall nur in einem einzigen und zwar dem einfachsten Verhältniss von 1 : 1, sich mit Sauerstoff vereinigt, so zeigt sich die Verbindung von 1 Atom eines solchen Metalls mit 1 Atom Methyl, Aethyl u. a. unfähig, überhaupt noch, ohne zu zerfallen, Sauerstoff aufzunehmen.

Jene Erscheinung lässt sich recht gut durch die Annahme erklären, dass die einzelnen Metalle eine absolut höchste Sättigungscapacität besitzen, und dass derselben nach beiden Seiten hin, sowohl durch Aufnahme eines positiven Elements, des Wasserstoffs und der analogen Alkoholradicale, wie eines negativen Elements (Sauerstoff, Chlor) Genüge geleistet werden kann, ohne dass darum an eine wirkliche Substitution beider gedacht zu werden braucht. Die Kakodylsäure, $HO . (C_2 H_3)_2 As O_3$ wäre demnach der Arsensäure, das Kakodyloxyd, $(C_2 H_3)_2 As O$, der arsenigen Säure an die Seite zu stellen, ferner das Aethylzinnoxyd, $C_4 H_5 Sn O$, dem Zinnoxyd, die von Löwig entdeckte Verbindung $(C_4 H_5)_2 Sn_2 O$ dem Zinnsesquioxyd, die Verbindung: $(C_4 H_5)_4 Sn_4 O$ der noch unbekannten Oxydationsstufe $Sn_4 O_5$, die Verbindung $(C_4 H_5)_3 Sn_4 O$ einem Oxyd $Sn_4 O_4$ u. s. w.

Dehnt man diese Betrachtung weiter aus auf die Verbindungen der Alkoholradicale mit Metalloiden, so lässt sich unter anderen das Tetramethylammoniumoxydhydrat dem Salpetersäurehydrat an die Seite stellen, ohne dass man jedoch jenes darum als Salpetersäure zu betrachten braucht, worin 4 Sauerstoffatome durch 4 Atome Methyl substituirt sind, ferner das Aethylselenoxyd, $C_4 H_5 Se O$, der selenigen Säure, das Aethyltelluroxyd, $(C_4 H_5) Te O$, der tellurigen Säure.

Wenn man sieht, dass so viele (und vielleicht alle) Elemente die Fähigkeit besitzen, ebenso mit den Alkoholradicalen in Verbindung zu treten, wie sie mit Sauerstoff sich vereinigen, so ist gewiss aller Grund vorhanden, auch beim Kohlenstoff diese Eigenschaft zu vermuthen. In der That unterstützen alle darauf bezügliche Thatsachen die Annahme, dass die fetten Säuren Hydrate der Sauerstoffverbindungen sogenannter gepaarter Radicale sind, welche die Alkoholradicale in inniger gepaarter Verbindung mit 2 Atome Kohlenstoff enthalten. Demnach spielen in diesen Säuren von den verschiedenen Kohlenstoffatomen immer je 2 Atome eine ganz bestimmte und eine andere Rolle als die übrigen.

Die Essigsäure z. B. erscheint als das Oxyd des Radicals $(C_2 H_3) C_2$ (Acetyl) nämlich als $HO . (C_2 H_3) C_2, O_3$, worin 1 Atom Methyl mit C_2 gepaart gedacht wird.

Dieser Betrachtungsweise gemäss haben das Acetyl und Methylzinn, $(C_2 H_3) Sn$, eine analoge Constitution, und steht die Essigsäure zur Kohlensäure in einer ganz ähnlichen Beziehung wie das Methylzinnoxyd zum Zinnoxyd

$$\underbrace{HO . (C_2 H_3) C_2, O_3}_{\text{Methylkohlensäure (Essigsäure)}} \qquad \underbrace{2 HO . C_2 O_4}_{\text{Kohlensäure}}$$

$$\underbrace{(C_2 H_3) Sn O}_{\text{Methylzinnoxyd}} \qquad \underbrace{Sn O_2}_{\text{Zinnoxyd}}$$

Es möge hier als Vermuthung die Bemerkung Platz finden, dass wie das Arsen, Antimon u. a. in verschiedenen Atomverhältnissen Paarungen mit den Alkoholradicalen eingehen, vielleicht auch C_2 mehr als bloss 1 Atom Methyl aufnehmen kann. Denkt man sich 2 Atome Methyl in gepaarter Verbindung mit C_2, so wird voraussichtlich dieses neue Radical nur noch 2 Atome Sauerstoff binden können, und ein solches Oxyd $\left.\begin{matrix} C_2 H_3 \\ C_2 H_3 \end{matrix}\right\} C_2 O_2$ würde die Zusammensetzung des Acetons $C_6 H_6 O_2$ haben.

Seitdem durch die neueren Untersuchungen Gerhardt's, die namentlich von Berzelius bestrittene Existenz sauerstoffhaltiger Radicale ausser Zweifel gestellt und bewiesen ist, dass z. B. die Verbindung des Acetyls mit 2 Atomen Sauerstoff, Atom für Atom für den Wasserstoff in die Zusammensetzung des Ammoniaks eintreten kann, hat man nähere und entferntere Radicale zu unterscheiden. So ist das Acetyl, $(C_2 H_3) C_2$, das entferntere, und $(C_2 H_3) C_2 O_2$ das nähere Radical der Essigsäure.

Von diesen gepaarten Kohlenstoffradicalen ist noch keines isolirt worden; es dürfte vielleicht am ehesten gelingen, sie durch Synthese zu erhalten auf ähnlichem Wege, den Löwig zur Darstellung des Aethylantimons eingeschlagen hat, nämlich durch Behandlung eines Kohlenmetalls, z. B. des Kohleneisens mit Jodmethyl.

Ebensowenig ist bis jetzt irgend eines der secundären Radicale im freien Zustande bekannt, mit welchem Namen diejenigen Radicale bezeichnet werden, welche durch Substitution des Wasserstoffs durch Chlor u. s. w. in den primären Radicalen oder vielmehr deren Verbindung entstehen. Die in der Monochloracetylsäure und Trichloracetylsäure hypothetisch angenommenen Radicale: $\left(C_2\left\{\begin{matrix} H_2 \\ Cl \end{matrix}\right.\right) C_2$ und $(C_2 Cl_3) C_2$, sind secundäre, das Acetyl $(C_2 H_3) C_2$ das primäre Radical. *H. K.*

Radicalessig ist eine jetzt eben nicht mehr gebräuchliche Benennung der concentrirtesten Essigsäure. *Wp.*

Radiolith hatte man einen strahlig krystallinischen Natrolith von Brevig in Norwegen genannt (s. Mesotyp). *Th. S.*

Raffinade oder Canarienzucker, die vorzüglichste Sorte weissen Zuckers, s. Zucker.

Raffiniren bedeutet in mehreren chemischen Gewerken die Herstellung eines verfeinerten vollkommenern, aus einem unreinen oder rohen Product. Insbesondere findet sich die Bezeichnung in der Stahlfabrikation (s. Stahl), der Zinndarstellung (s. Zinn), der Silbergewinnung durch Amalgamation (s. Silber), der Darstellung des Zuckers aus den Rohzucker (s. Zucker), der Gewinnung reiner Oele u. a. m. *B—y.*

Rahm, *Cremor*, nannte man früher verschiedene, an der Oberfläche von Auflösungen sich ausscheidende Substanzen, welche nach Art des Milchrahms dort suspendirt bleiben, so z. B. den Weinsteinrahm, *Cremor tartari.* Man hielt einen solchen Rahm für besonders rein. *Wp.*

Rainfarnöl, *Oleum tanaceti*, ist ein ätherisches Oel, welches durch Destillation mit Wasser aus den Reinfarnblumen gewonnen wird. Es ist hellgelb oder grünlich, riecht stark und unangenehm nach der Pflanze, schmeckt bitter und scharf und verpufft nicht mit Jod. Specif. Gewicht = 0,931. Durch Behandlung mit Chromsäure oder einem Gemenge von chromsaurem Kali und Schwefelsäure wird es, nach Persoz und Vohl [1]), zum Theil in eine feste Substanz verwandelt, welche mit dem Laurieneencamphor übereinstimmt.

Auch das Reinfarnkraut enthält ätherisches Oel. Ob es mit dem aus den Blüthen identisch ist, hat man nicht ermittelt. *Wp.*

Rapsöl s. Fette Bd. III, S. 103.

Raseneisenstein, Sumpferz, Morasterz, Wiesenerz, Limonit, ein Eisenerz, welches aus einem Gemenge von Eisenoxydhydrat mit mehr oder weniger kieselsaurem und phosphorsaurem Eisenoxyd besteht, ausserdem aber Manganoxyd, kieselsaure Thonerde und einige andere Substanzen eingemengt enthalten kann. Manche Raseneisensteine enthalten zugleich auch Eisenoxydul, ob als Magneteisen oder in anderer Verbindung, ist noch nicht ausgemacht. Karsten [2]) hat eine beträchtliche Anzahl von Raseneisensteinen verschiedener Fundstätten untersucht, und dabei folgende Resultate erhalten.

	1.	2.	3.
Eisenoxyd	23,24 bis 62,21	44,40 bis 57,50	66,63
Eisenoxydul	0 „ 7,50	2,20 „ 10,80	3,60
Manganoxyd	0,60 „ 20,40	0,25 „ 1,75	0,75
Phosphorsäure	0,80 „ 4,44	2,80 „ 3,90	0,12
Kieselsäure	3,89 „ 12,60	2,50 „ 8,60	2,80
Sand (und Thon)	1,01 „ 27,10	8,30 „ 22,75	0
Wasser / Organische Substanz	16,90 „ 29,20	16,10 „ 29,50	26,40

(1) Raseneisenstein acht verschiedener Fundorte in der Mark Brandenburg und Pommern; (2) R. zehn verschiedener Fundorte in der preussischen Neumark; (3) R. von New-York. In anderen Raseneisensteinen wird von anderen Beobachtern kein Eisenoxydul, sondern nur Eisenoxyd angegeben.

[1]) Compt. rend. T. XIII, p. 433 u. Arch. d. Pharm. Bd. LXXIV, S. 16. — [2]) Karsten's Archiv f. B. u. H. Bd. XV, S. 1.

	4.	5.	6.	7.
Eisenoxyd	51,10	60,50	67,46	47,20
Manganoxyd			3,19	0
Phosphorsäure	10,99	9,57	0,67	0,82
Kieselsäure	9,20	5,95	7,00	0
Thonerde	0,41	0,73	0	1,20
Schwefelsäure	0	0,	3,07	0
Kalkerde	0	0	0,90	0
Sand	0	0	0	42,70
Wasser	28,80	23,95	17,00	7,50
	100,50	100,70	99,29	99,42

(4) R. aus der Leipziger Gegend, gelblich braune Varietät, nach Erdmann; (5) R. aus derselben Gegend, schwärzlich braune Varietät, nach demselben; (6) R. von Auer bei Moritzburg (Dresdener Gegend), nach Bischof; (7) R. von Polenz, nach Kersten.

Nach Rammelsberg's Versuchen enthalten einige Raseneisensteine (z. B. von Dars in Vorpommern) Spuren von Eisenoxydul, andere (z. B. von Annaberg in der Lausitz) sind ganz frei davon.

Quellerz hat Hermann einen Raseneisenstein aus dem Gouvernement Nischnei-Nowgorod genannt, welcher sich durch einen Gehalt an Quellsatzsäure (Quellsäure, Brunnensäure) auszeichnet. Zwei Analysen desselben ergaben

Eisenoxyd	30,57	32,75
Manganoxyd	1,55	1,00
Phosphorsäure	2,93	3,50
Quellsatzsäure	1,08	2,50
Wasser	13,87	13,00
Sand	50,28	47,50
	100,28	100,25

Wahrscheinlich bildet die Quellsatzsäure einen Bestandtheil vieler Raseneisensteine, der bisher übersehen oder im Allgemeinen als organische Substanz angegeben wurde. Hermann nimmt an, das Quellerz bestehe aus Eisenoxydhydrat, $Fe_2O_3 . 3HO$, Manganoxyhydrat, $Mn_2O_3 . HO$, neutralem phosphorsauren Eisenoxyd, $Fe_2O_3 . PO_5 + 6HO$ und dreifach basisch quellsatzsaurem Eisenoxyd, $3Fe_2O_3 . \overline{O}x + 6HO$. Er glaubt zugleich, dass letztere Verbindung, welche ursprünglich eine quellsaure gewesen sey, durch Einwirkung von freiem Alkali allmälig in jenes Hydrat übergehe.

Der Raseneisenstein findet sich derb, in porösen, schwammartig durchlöcherten Massen, in Knollen und Körnern, hat muschligen Bruch, geringe Härte, ein specif. Gewicht = 3,3 — 3,5, ist dunkel gelblichbraun bis schwärzlichbraun und pechschwarz, fettglänzend und undurchsichtig. Er ist als ein Product der Wirkung eisenhaltiger (Quell-, Sumpf- und anderer tellurischer) Wässer auf modernde Pflanzenreste zu betrachten. Auch die, besonders in Schweden vorkommenden und zur Eisengewinnung verwendeten Seeerze gehören hierher. — Der Raseneisenstein findet sich an vielen Stellen der norddeutschen Niederung, in Polen, Russland u. s. w. *Th. S.*

Ratanhiasäure, s. Kramersäure.

Rauchtopas, ein gelblich brauner, nelkenbrauner bis fast schwarzer Bergkrystall (s. Quarz), dessen Farbe wahrscheinlich von einer beigemengten organischen Substanz herrührt. *Th. S.*

Raupensäure nennt Chaussier die in der Seidenraupe und dessen Puppe befindliche saure Flüssigkeit, ohne sie jedoch weiter zu charakterisiren. Müller und Rabenhorst [1]) erhielten durch Destillation der Kiefernraupe, *Bombyx pini*, mit Schwefelsäure ein stark saures Destillat, welches mit Baryt eine lösliche Verbindung gab und Goldchlorid schwach fällte. *Wp.*

Rauschgelb, i. e. Arsensulfid.

Rauschgold wird zu sehr dünnem Blech ausgewalztes Messing genannt.

Rautenöl [2]) (vergl. auch Caprinaldehyd, Supplem. S. 713), das ätherische Oel, welches durch Destillation der frischen Gartenraute (*Ruta graveolens*) mit Wasser erhalten wird. Es ist zuerst von Will untersucht; er erhielt durch Rectification des rohen Oels ein Destillat, welches, nach ihm (nach dem alten Atomengewicht des Kohlenstoffs C = 76,4 berechnet), die Zusammensetzung $C_{28}H_{28}O_3$ haben sollte; Gerhardt sprach hernach die Vermuthung aus, dass das reine Oel wahrscheinlich die Zusammensetzung $C_{20}H_{20}O_2$ habe, und vielleicht das Aldehyd der Caprinsäurereihe sey; diese Vermuthung ist durch Untersuchungen von Cahours, von Gerhardt selbst und von Wagner bestätigt. Auch die älteren Analysen von Will stimmen, wenn sie nach dem Atomgewicht des Kohlenstoffs C = 75 umgerechnet werden, nahe genug mit der Formel $C_{20}H_{20}O_2$ überein, besonders die Analyse des nicht rectificirten Oels. Danach ist dann das Rautenöl isomer oder vielleicht polymer mit dem festen Theil des Pfeffermünzöls. Wagner bemerkte, dass wenn ein Gemenge von Thran und Schwefelsäure, mit Kalk gesättigt, einige Tage steht, und dann mit Wasser destillirt wird, das milchige Destillat den Geruch nach Krausemünzöl zeigt; näher konnte das Product nicht untersucht, und daher die Beschaffenheit desselben nicht weiter ermittelt werden; bei der Gleichheit der Zusammensetzung beider Oele verdient dieser Umstand Beachtung.

Das rohe Rautenöl zeigt den starken unangenehmen Geruch der Pflanze, es hat einen bitterlich scharfen, gewürzhaften Geschmack, ist hellgrünlich gelb, etwas dickflüssig, sein specif. Gewicht ist 0,837 bei 18° C.

---

[1]) Arch. der Pharm. Bd. XIX, S. 278.

[2]) Literatur: Will: Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. XXXV, S. 235; Jahresber. von Berzelius Bd. XXI, S. 351. — Gerhardt Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. LXVII, S. 242; Journ. für prakt. Chem. Bd. XLV, S. 327; Pharm. Centralbl. 1848, S. 805; Jahresber. von Liebig und Kopp 1847 u. 1848, S. 719; Annal. de chim. et de phys. [3] T. XXIV, p. 96. — Cahours, Compt. rend. de l'acad. T. XXVI, p. 262; Jahresber. von Liebig und Kopp 1847 u. 1848, S. 721. — Wagner: Journ. für prakt. Chem. Bd. XLVI, S. 155; Bd. LVII, S. 435; Pharmac. Centralbatt 1853, S. 89; Jahresber. von Liebig und Kopp, 1852, S. 463. — Bertagnini, Annali dell' Università Toskana. T. III.; Annal. der Chem. und Pharm. Bd. LXXXV, S. 283; Journ. für prakt. Chem. Bd. LVIII, S. 222; Pharmac. Centralbl. 1853, S. 57; Compt. rend. de l'acad. T. XXXV, S. 800; Chem. Soc. Qu. J. T. V, p. 317; Jahresber. von Liebig und Kopp 1852, S. 620.

Wird das rohe Oel nach dem Trocknen über Chlorcalcium rectificirt, so beginnt das Sieden bei 218⁰C.; der Siedpunkt steigt aber allmälig, zuletzt bis 245⁰C.; der grössere Theil des Destillats geht jedoch bei 233⁰ bis 236⁰C. über; bei wiederholter Destillation des Rectificats siedet es gleichmässig bei 233⁰C. (Gerhardt), bei 228⁰ bis 230⁰C. (Cahours).

Bei der Destillation des rohen Oels bleibt ein braunes dickflüssiges Oel zurück; das rectificirte Oel lässt sich wiederholt ohne Rückstand und ohne sich zu färben destilliren. Das rohe Oel enthält einige fremde Substanzen, vielleicht auch einen Kohlenwasserstoff beigemengt, welche durch wiederholte Destillation abgeschieden werden; das rectificirte Oel zeigt sich in seinen Reactionen als das Aldehyd der Caprinsäurereihe.

Sein Verhalten gegen Ammoniak, gegen salpetersaures Silberoxyd-Ammoniak, wie gegen Salpetersäure und doppelt-schwefligsaure Alkalien ist gleich dem der übrigen Aldehyde, und danach kann man mit Recht dieses Oel als das Caprinaldehyd betrachten. Seine rationelle Formel würde dann $HO . C_{20} H_{19} O$ seyn.

Das rectificirte Oel ist farblos, sein specif. Gewicht ist 0,83; bei — 1⁰ bis 2⁰C. wird es fest, und bildet weisse glänzende, sehr durchsichtige Krystallschuppen; es siedet bei ungefähr 230⁰C.; das specifische Gewicht des Dampfes ist bei 246⁰ C. zu 7,89 von Will gefunden; Cahours fand es = 5,83; die erste Zahl entspricht 4 Vol. Dampf nach der Formel $C_{28} H_{28} O_3$, oder 3 Vol. nach der Formel $C_{20} H_{20} O_2$; die letztere Zahl entspricht 4 Vol. Dampf auf 1 Aeq. $C_{20} H_{20} O_2$. Es ist sehr möglich, dass die Verschiedenheit beider Resultate seinen Grund in dem Umstande hat, dass die Bestimmung des specifischen Gewichts von Cahours bei höherer Temperatur, als von Will vorgenommen wurde.

Das reine Rautenöl bildet mit Ammoniak eine weisse krystallinische Masse, Caprinaldehyd-Ammoniak; wird die weingeistige Lösung dieser Verbindung mit Schwefelwasserstoff gesättigt, so entsteht eine leicht zersetzbare Verbindung, welche bei der Zersetzung Ammoniak und Schwefelwasserstoff giebt, daher wahrscheinlich das Caprinyl-Thialdin ist.

Beim Sättigen der weingeistigen Lösung des Aldehyd-Ammoniaks mit schwefliger Säure bildet sich eine bei stärkerer Kälte aus der Lösung krystallisirende Verbindung (s. Supplem. S. 713).

Die gleiche und analoge Verbindungen bilden sich, wenn das rectificirte Rautenöl mit doppelt-schwefligsaurem Alkali zusammengebracht, oder wenn es in weingeistiger Lösung mit Ammoniak versetzt und dann mit schwefliger Säure gesättigt wird (Bertagnini):

$NH_4 O + C_{20} H_{20} O_2 + 2 SO_2 + 3 HO$ oder vielleicht
$NH_4 O . SO_2 + C_{20} H_{19} O . SO_2 + 4 HO$.

Schwefligsaures Caprinaldehyd-Ammoniak wird leicht durch Schütteln des Rautenöls mit gelöstem doppelt-schwefligsauren Ammoniak erhalten; die Flüssigkeit wird zuerst emulsionsartig, darauf scheidet sich bald eine butterartige, allmälig erstarrende Masse ab, welche nach dem Trocknen wachsartig aussieht. Aus heissem Alkohol krystallisirt die Verbindung in schönen, sehr durchsichtigen, zusammengewachsenen Schuppen, welche stark glänzend sind, sich fettig anfühlen, und nach Rautenöl riechen. Die Verbindung ist in Wasser ein wenig löslich; ohne Zusatz von schwefligsaurem Alkali zersetzt sie sich dann bald, indem Rautenöl sich wieder abscheidet. In Weingeist lösen sich die

Krystalle ziemlich leicht. Brom zersetzt die gelöste Verbindung, es bildet sich Schwefelsäure, und das Oel scheidet sich ab; bei Ueberschuss von Brom wird auch dieses zersetzt, das Product ist dann schwerer als Wasser, und zeigt einen eigenthümlichen Geruch. Concentrirte Salpetersäure zersetzt die Verbindung leicht; es entsteht Schwefelsäure, und das Caprinaldehyd scheidet sich zum Theil ohne Veränderung ab, zum Theil ist es oxydirt.

Schwefligsaures Caprinaldehyd-Kali. Das Rautenöl wird beim Schütteln mit gelöstem doppelt-schwefligsaurem Kali, ohne sich zu lösen, nach einigen Stunden fest und krystallinisch; die Masse löst sich ziemlich leicht in siedendem Weingeist, und krystallisirt beim Erkalten in Schuppen, welche denen der Ammoniakverbindung ganz ähnlich sind.

Schwefligsaures Caprinaldehyd-Natron. In Berührung mit doppelt-schwefligsaurem Natron verwandelt das Rautenöl sich in eine butterartige Masse, welche auf einem Trichter getrocknet sich als ein Conglomerat glänzender Krystallschuppen zeigt; die Masse hat den Geschmack des Oels, zeigt aber einen Obstgeruch, und ist fettig beim Anfühlen; sie löst sich in siedendem Weingeist; war die Lösung concentrirt, so wird sie beim Erkalten zuerst gallertartig, und nach 24stündigem Stehen haben sich zarte Krystallblättchen gebildet, welche zu kugelförmigen Massen vereinigt sind. Eine nicht concentrirte Lösung wird beim Erkalten nicht gallertartig, und beim Stehen scheidet sich die Verbindung sogleich in Krystallen ab.

Verwandlungen des Rautenöls. Trockenes Chlorgas wird von dem Rautenöl unter Entwickelung von Salzsäure reichlich absorbirt; das Oel wird dadurch zuletzt ganz dick, ohne sich zu färben. Die Producte dieser Zersetzung sind nicht näher untersucht.

Wird gasförmige Salzsäure im Ueberschuss in eine Lösung des Oels in Weingeist geleitet, so färbt sich das Gemenge braun und wird rauchend; wenn die Masse in einer Retorte erhitzt wird, um die flüchtigeren Producte zu entfernen, so scheidet sich aus dem Rückstand auf Zusatz von Wasser ein Oel ab, welches noch genau die Zusammensetzung des Rautenöls hat, aber nicht identisch, sondern isomer oder polymer mit demselben ist; es unterscheidet sich von diesem schon durch einen feinen Obstgeruch; es wird nach einiger Zeit krystallinisch, und die Krystalle schmelzen erst bei $+ 13^0$ C.; es siedet bei 230^0 bis 255^0 C.; dieses Oel löst sich auch in concentrirter Schwefelsäure ohne sich zu färben, und es bildet sich dabei eine gepaarte Schwefelsäure, welche mit Baryt eine lösliche Verbindung bildet.

Das unveränderte Rautenöl löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit rothbrauner Farbe; auf Zusatz von Wasser scheidet es sich vollständig und ungefärbt wieder ab, ohne dass sich hierbei eine gepaarte Schwefelsäure bildet.

Salpetersäure oxydirt das Rautenöl leicht; je nach der Concentration der Säure und der Dauer der Einwirkung entstehen verschiedenartige Producte. Bei mässiger Einwirkung der Salpetersäure wird das Oel zu Caprinsäure ($HO . C_{20}H_{19}O_3$) oxydirt, welche von Cahours deshalb als Rutinsäure bezeichnet ward; bei weiterer Einwirkung bildet sich vorzugsweise Pelargonsäure ($HO . C_{18}H_{17}O_3$), welche auf diese Weise leicht rein darzustellen ist (s. Band VI, S. 125); endlich bilden sich auch Caprylsäure ($HO . C_{16}H_{15}O_3$) und Oenan-

thylsäure ($HO . C_{14}H_{13}O_3$). Bei weiter gehender Einwirkung sollen sich auch noch tiefer stehende Säuren der Reihe $HO . C_nH_{n-1}O_3$ bilden.

Unter gewissen Umständen verwandelt Salpetersäure das Rautenöl auch in Fettsäure, indem Wasserstoff oxydirt und Sauerstoff aufgenommen wird:

$$\underbrace{C_{20}H_{20}O_2}_{\text{Caprinaldehyd.}} + 8\,O = \underbrace{2\,HO\,.\,C_{20}H_{16}O_6}_{\text{Fettsäure.}} + 2\,HO.$$

Diese Reaction ist ganz analog der Umwandlung der Buttersäure ($C_8H_8O_8$) in Bernsteinsäure ($2\,HO\,.\,C_8H_4O_6$). Um die Fettsäure aus dem Rautenöl darzustellen, wird es in einer Retorte mit der 3- bis 4fachen Menge verdünnter Salpetersäure übergossen und zum schwachen Sieden erhitzt; das Ueberdestillirende wird von Zeit zu Zeit in die Retorte zurückgegossen, und auch etwas neue Salpetersäure wieder zugefügt. Nach mehrtägigem Erhitzen haben sich zwei Flüssigkeitsschichten gebildet, obenauf schwimmt ein bräunliches Oel, welches zum Theil oxydirtes, zum Theil unverändertes Rautenöl ist; wird die darunter befindliche gelbliche Flüssigkeit, aus welcher sich einzelne weisse Flocken abgeschieden haben, im Wasserbade eingedampft und der fettartige Rückstand aus Wasser umkrystallisirt, so wird die Fettsäure rein erhalten (Wagner).

Salpetersaures Silberoxyd wirkt auf eine weingeistige Lösung des Rautenöls selbst bei der Siedhitze kaum ein; bei Anwendung von salpetersaurem Silberoxyd-Ammoniak findet in der Hitze Reduction statt, und es scheidet sich auf der Oberfläche des Oels wie an den Gefässwandungen ein Metallspiegel von reinem Silber ab (Gerhardt).

Wird das Rautenöl mit dem salpetersauren Silberoxyd-Ammoniak erhitzt, so lange noch Silber reducirt wird, und die filtrirte Lösung mit überschüssigem Kali versetzt, so bildet sich ein Niederschlag, welcher beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure fein zertheiltes metallisches Silber hinterlässt; Wagner schliesst daraus, dass bei der Reaction des Silbersalzes auf das Rautenöl sich eine der acetyligen Säure analoge caprinylige Säure gebildet habe.

Mit Kali-Kalk auf 290° C. erhitzt, wird das Rautenöl nur theilweise und ohne Gasentwickelung zersetzt; beim Lösen des gelblichen Products in Salzsäure scheidet sich unverändertes Oel mit Harz gemengt ab.

Ueber schmelzendes Zinkchlorid geleitet, erzeugt das Rautenöl einen Kohlenwasserstoff, dessen Zusammensetzung nicht ermittelt ist. *Fe.*

Reaction, Rückwirkung, Gegenwirkung, nennt man in der Chemie jede sinnlich wahrnehmbare Erscheinung, die bei der Einwirkung zweier oder mehrerer Stoffe auf einander hervortritt. Die Wärmeentwickelung beim Vermischen von Schwefelsäure und Wasser, das Aufbrausen bei der Zersetzung kohlensaurer Salze durch stärkere Säuren, die Bildung weisser Nebel beim Zusammentritt von Ammoniak und Salzsäuregas, die Bildung eines Niederschlags bei Vermischung von Chlornatriumlösung mit salpetersaurem Silber, die Rothfärbung von Eisenoxydlösung durch Schwefelcyankalium, das Funkensprühen beim Aufstreuen von Salpeter auf glühende Kohlen, alle diese Erscheinungen gehören zu den Reactionen.

Jeder Stoff, der eine Reaction bewirkt, heisst ein Reagens. Im Besonderen aber bezeichnet man mit diesem Namen diejenigen Körper,

welche durch ihre Einwirkung auf andere, solche sinnlich wahrnehmbare Veränderungen oder Erscheinungen hervorrufen, dass man daraus auf deren Vorhandenseyn oder Beschaffenheit sichere Schlüsse machen kann. Schwefelsäure ist demnach ein Reagens auf Baryt, weil sie in den Lösungen des letzteren einen weissen Niederschlag hervorbringt, Weinsäure auf Kali, indem sie damit einen krystallinischen Niederschlag erzeugt, Schwefelcyankalium auf Eisenoxyd, indem es in der Lösung des letzteren eine dunkelrothe Färbung hervorruft. Es versteht sich, dass umgekehrt Barytlösung für Schwefelsäure, Kali für Weinsäure, Eisenoxydsalze für Schwefelcyankalium Reagentien sind.

Zu den Reagentien gehören auch die sogenannten Reagenspapiere, d. h. Papiere, die mit gewissen organischen Farbstoffen getränkt sind und durch die Veränderung ihrer Farbe das Vorhandenseyn gewisser Körper darthun. Das blaue Lackmuspapier z. B. wird durch Säuren roth und verräth hierdurch deren Gegenwart; das durch Säuren geröthete Lackmuspapier hingegen wird durch Alkalien wieder blau und beweist damit das Vorhandenseyn der letzteren. Gelbes Curcumapapier und Rhabarberpapier dienen gleichfalls als Reagentien auf alkalische Körper, indem sie davon braun gefärbt werden. Seltener bedient man sich des rothen Fernambukpapiers und Georginenpapiers. Ersteres wird durch Alkalien blau, letzteres grün.

Was die Bereitung der Reagenspapiere betrifft, so geschieht dieselbe ganz einfach auf die Art, dass man Streifen von Druckpapier durch eine wässerige Lösung des betreffenden Farbstoffs zieht, bis sie gehörig getränkt sind, und sie dann trocknet. Bei dem blauen Lackmuspapier hat man übrigens darauf zu sehen, dass es nicht zu dunkel werde, weil es dadurch an Empfindlichkeit verliert. Vergl. Lackmus Bd. IV, S. 756. *Wp.*

Reagens, Reagentien, Reagenspapier, s. Reaction.

Realgar, i. e. Arsensulfür.

Recipient, gleichbedeutend mit Vorlage s. Destillation Bd. II.

Rectificiren (Rectification) heisst ein Destillationsprocess, der entweder bei Gemischen von Flüssigkeiten verschiedener Flüchtigkeit ausgeführt und in der Absicht vorgenommen wird, den minder flüchtigen Theil von dem flüchtigeren zu trennen, oder welcher bezweckt, aus Auflösungen nichtflüchtiger Körper in flüchtigen Flüssigkeiten, die letzteren von ersteren zu scheiden (rohes Terpentinöl). Die Arbeit im ersteren Sinne kam früher vornehmlich beim Weingeist vor, indem es galt, einen Theil des Wassers aus den schwachen Producten der ersten Destillation zu entfernen. Der Name „rectificirter Weingeist“ (s. Alkohol) bezog sich daher auf die Methode der Herstellung. Jetzt, da vollkommenere Apparate zur Weingeistdestillation fast allenthalben eingeführt sind, nämlich Apparate, die in ununterbrochener Operation sogleich alkoholreichere Destillate liefern, zu deren Erzielung früher wiederholte theilweise Destillationen nöthig waren (s. Destillation), kann der Name nur noch auf die Stärke, den Gehalt der weingeistigen Flüssigkeit Bezug haben. Unter der Bezeichnung „Rectifi-

cation des Weingeistes" versteht man nach dem Gesagten jetzt etwas anderes, nämlich das Befreien des Destillationsproducts von unangenehmen Nebenbestandtheilen, z. B. Fuselöl. In England wird die Rectification, das ist die Reindarstellung weingeistiger Getränke von Fuselöl u. s. w., meist in besonderen, von den Branntweinbrennereien (die nur die Gährung und erste Destillation besorgen) getrennten Anstalten, den *rectifying destilleries*, vorgenommen. *B—y.*

Reduciren, Reduction, von *reducere*, heisst so viel, als die Verbindung eines Körpers mit Sauerstoff oder auch mit anderen elektronegativen Körpern, Chlor, Brom, Jod, Cyan, Schwefel in den ursprünglichen Zustand entweder ganz zurückführen oder ihr wenigstens einen Theil der elektronegativen Bestandtheile entziehen. Die Reduction von Sauerstoffverbindungen ist gleichbedeutend mit Desoxydation.

Die Reduction kann auf verschiedene Weise geschehen. Die sogenannten edlen Metalle werden durch blosses Glühen reducirt, wobei ihr Sauerstoff frei wird, die Oxyde der anderen Metalle bedürfen aber eines Zusatzes, der den Sauerstoff aufnimmt. In den meisten Fällen ist dies Kohle. Der zu reducirende Körper wird mit Kohlenpulver genau gemischt und in einem feuerfesten thönernen Tiegel mehr oder weniger stark geglüht. Dabei entsteht Kohlenoxydgas, welches entweicht, uud das Metall scheidet sich in Körnern aus, die man durch Schmelzen zu einer grösseren Masse zu vereinigen sucht. Dies wird durch den Zusatz der sogenannten Flussmittel, als Borax, Flussspath oder Glas bedeutend erleichtert. Dieselben schmelzen schon vor der Reduction des Metalls, umgeben dasselbe im Augenblicke der Scheidung und schützen es vor dem Zutritt der Luft. Die Bewegung, welche durch das entweichende Gas in der Masse hervorgebracht wird, bringt dann die einzelnen Metalltheilchen zusammen, sie bilden einen sogenannten Regulus, der sich zu Boden senkt. Zuweilen setzt man in den Thontiegel eine Kohle, in welche zur Aufnahme des zu reducirenden Körpers ein Loch gebohrt ist, das man mit einem Kohlenpfropf verschliesst, oder man füttert die Wände des Tiegels mit einem Gemenge von Thon, Sand und Kohlenpulver aus, welches nass aufgetragen und vor der Operation gehörig ausgetrocknet wird.

Statt der Kohle bedient man sich häufig eines Metalls zur Reduction, welches zu dem elektronegativen Bestandtheil der Verbindung grössere Verwandtschaft hat, als das daraus zu reducirende Metall. Kalium wird am häufigsten verwendet, aber auch Eisen, das letztere u. a., um aus dem Bleiglanze und Grauspiessglanz das Blei und Antimon abzuscheiden. Gewöhnlich nimmt hierbei das reducirte Metall von dem reducirenden etwas auf. Auch auf nassem Wege finden solche Reductionen des einen Metalls durch das andere Statt. Das reducirende wird in eine Auflösung des zu reducirenden hineingelegt, letzteres schlägt sich alsbald auf jenem in einer dünnen Schicht nieder, die nach und nach dicker wird, oder es bildet sich ein flockiges oder dendritisches Präcipitat. Dabei ist das präcipitirende Metall positiv, das präcipitirte negativ elektrisch.

Sehr merkwürdig sind die Reductionen auf nassem Wege, wobei, nach Wöhler's Versuchen[1]), das reducirende Metall mit dem redu-

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXV, S. 283.

cirten identisch ist. Taucht man nämlich einen Zinnstab in eine mit etwas Salzsäure versetzte concentrirte Zinnchlorürlösung, die mit Wasser überschichtet ist, so erzeugen sich alsbald an der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeiten lange Krystalle von metallischem Zinn. Kupfer in neutraler salpetersaurer Kupferlösung bedeckt sich zuerst mit braunrothen Krystallen von Kupferoxydul, später scheidet sich metallisches Kupfer krystallinisch aus. Zink belegt sich unter gleichen Umständen am untersten Ende des Stabes mit grauen, warzenförmigen Ausscheidungen von metallischem Zink. Aehnlich verhält sich Cadmium in salpetersaurem Oxyd. Blei liefert bei Anwendung von neutralem salpetersauren oder essigsauren Bleioxyd kleine glänzende Krystalle. Wismuth schlägt aus einer Lösung von Wismuthchlorür Metall nieder, wenn man dieselbe erst mit Salzsäure, dann mit Wasser überschichtet. Silber, welches in einer mit Wasser überschichteten concentrirten Lösung von salpetersaurem Silber steht, wird mit metallischem Silber in Gestalt feiner Dendriten überdeckt.

Sehr häufig wird der Wasserstoff als Reductionsmittel angewendet. Man leitet das Gas gewöhnlich über das erhitzte Oxyd, Chlorid oder Schwefelmetall; das Metall wird unter Bildung von Wasser, resp. Salzsäure und Schwefelwasserrtoff reducirt und bleibt im fein zertheilten Zustande zurück. Bisweilen bedient man sich des Wasserstoffs in *status nascens*, z. B. bei der Reduction des Chlorsilbers, indem man dieses mit ganz verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure übergiesst und eine Zink- oder Eisenstange hineinstellt, durch deren Wechselwirkung mit der Säure das Gas entwickelt wird.

Statt des reinen Wasserstoffs können unter Umständen auch Verbindungen desselben mit Kohlenstoff, organische Substanzen und Ammoniak angewendet werden. Letzteres benutzt man öfters in der Form von Salmiak, womit man die zu reducirende Substanz erhitzt.

Gewisse Metallsalze, deren Basen sich leicht höher oxydiren, z. B. schwefelsaures Eisenoxydul, Zinnchlorür, so wie auch die niedrigeren Oxydationsstufen des Phosphors, Schwefels und Kohlenstoffs, die phosphorige und schweflige Säure und das Kohlenoxyd gehören zu den Reductionsmitteln. Jene wirken auf nassem Wege, dieses in der Glühhitze, namentlich bei metallurgischen Operationen. Endlich ist noch zu erwähnen, dass bei gewissen Verbindungen, z. B. bei den Auflösungen der edlen Metalle, das Sonnenlicht reducirend wirkt. *Wp.*

Refrigerator. Mit diesem Namen hat man verschiedenen Abkühlungsvorrichtungen belegt, sey es um die Verdichtung eines dampfförmigen Körpers, sey es um Temperaturerniedrigung in einer heissen Flüssigkeit zu bewirken. Eine Abkühlungsvorrichtung für Weingeistdestillation, eine Art verbessertes Kühlfass insbesondere erhielt von dem Erfinder Gedda diesen Namen. Es ist die in der Branntweinbrennerei selten mehr, wohl aber noch in den Officinen gebrauchte Einrichtung eines Doppelkegels oder Doppelcylinders, der in einem mit kalten Wasser angefüllten Gefäss steht, und in welchen die Dämpfe der zu destillirenden Flüssigkeit einströmen, um darin verdichtet zu werden. Mehrere für die Abkühlung von Bierwürze auf Kühlschiffen vorgeschlagene, meist auf Circulation kalten Wassers unter dem Metallboden des Kühlschiffes hinauslaufende Vorrichtungen, welche jedoch

keinesweges grosse Verbreitung fanden, tragen auch den Namen Refrigeratoren. *B—y.*

Regulus, regulinisch, Metallkönig, nennt man Metalle, wenn sie durch Reduction aus ihren Verbindungen mit elektronegativen Körpern ausgeschieden sind. *Wp.*

Regulus antimonii jovialis nannte man ein zinnhaltiges Antimon, welches officinell war. *Wp.*

Regulus antimonii martialis nannte man früher das aus dem Schwefelantimon durch Erhitzen mit Eisen abgeschiedene Spiessglanzmetall, welches freilich immer eisenhaltig ist. Siehe den Artikel Antimon. *Wp.*

Regulus antimonii medicinalis ist ein veraltetes Präparat, welches durch Zusammenschmelzen von 5 Thln. Schwefelantimon 4 Thln. Kochsalz und 1 Thl. Weinstein oder $^1/_4$ Thl. kohlensaurem Kali oder Natron bereitet wurde. Eine braune luftbeständige Masse, die wohl grösstentheils aus Spiessglanzsaffran bestand. *Wp.*

Reisblei, i. e. Graphit.

Reservagen (Schutzpappen) sind diejenigen Mittel, welche die Zeugdrucker stellenweise auf Stoffe drucken, um beim darauf folgenden Ausfärben der Zeuge die Bildung oder das Anhaften der Farbe an dem Stoff zu hindern. Sie sind entweder mechanische Mittel (meist Fette) oder, in Verbindung mit mechanisch wirkenden Substanzen, auch chemisch wirkende, auf die Zerstörung der Beize oder des Farbstoffs berechnet. *B—y.*

Resinate nennt man die salzartigen Verbindungen gewisser Harze mit Basen. Man hat dieselben mit den Seifen verglichen, doch findet bei der Vereinigung keine Zersetzung der Harze Statt, welche der der Fette bei der Verseifung analog wäre.

Wird Harz im Ueberschuss mit concentrirter Kali- oder Natronlauge digerirt, so löst es sich auf. Beim Verdünnen der filtrirten Lösung scheidet sich das im Ueberschuss aufgenommene Harz ab und man erhält eine neutrale, gesättigte Verbindung, die sich bei Anwendung von schwachen Alkalilösungen nicht so leicht herstellen lässt. Ebenso absorbirt gepulvertes Harz Ammoniakgas und giebt damit neutrale Verbindungen, die durch Wasser in einen löslichen und einen unlöslichen Antheil zerfallen. Die Verbindungen der alkalischen Erden mit den Harzen sind in Wasser meistentheils schwer löslich, die mit den schwereren Metalloxyden lösen sich gar nicht darin, wohl aber meistens in Alkohol, Aether und flüchtigen Oelen. Letztere entstehen durch Doppelzersetzung der Metallsalze mit den alkalischen Resinaten. Mit Bleioxyd und Zinnoxyd erhält man auch einige Verbindungen dieser Art beim Vermischen alkoholischer Lösungen von essigsaurem Bleioxyd und Zinnchlorid mit alkoholischen Harzlösungen. Alle Resinate werden durch stärkere Säuren zersetzt; das Harz scheidet sich dabei im Hydratzustande ab, und ist dann zuweilen in Wasser mehr oder weniger löslich. *Wp.*

Resinein, Resineon, Resinon. Mit diesen Namen hat Frémy[1]) gewisse Producte der trockenen Destillation des Colophons mit oder ohne Zusatz von Kalk belegt. Das Harz muss zuvörderst von anhängendem Wasser und Terpentinöl befreit werden, indem man es bei gesteigerter Temperatur in einer Retorte so lange erhitzt, bis kein Terpentinöl mehr erscheint. Setzt man dann die Erhitzung fort, so geht ein fast geruch- und geschmackloses Oel von dicklicher Consistenz über, welches in Wasser ganz unlöslich, in Alkohol sehr schwer, in Aether leicht löslich ist. Es siedet bei + 250° C. und destillirt ohne Zersetzung. Mit Salpetersäure giebt es eine gelbe, harzartige Masse; Kalilauge scheint ohne Wirkung darauf zu seyn; Bleioxyd wird davon reducirt. Es brennt mit stark russender Flamme.

Wenn das Oel durch Rectification von etwa mit übergegangenem Harze befreit ist, so hat es folgende Zusammensetzung: $C_{20}H_{15}O$. Frémy nennt dasselbe Resinein. Es entsteht aus dem Colophon, indem 2 At. desselben 1 At. Wasser verlieren.

Unterwirft man ein Gemenge von 1 Thl. Colophon mit 8 Thln. Kalkhydat einer allmälig gesteigerten Erhitzung, so geht zuerst ein ätherartiges Oel über, auf welchem etwas Wasser schwimmt. Durch Rectification im Oelbade bei + 160° C. erhält man daraus einen bei dieser Temperatur nicht flüchtigen Rückstand, aus Resinein und Theer bestehend, und ein Destillat, welches aus zwei Körpern zusammengesetzt ist, die sich durch ihre Flüchtigkeit von einander unterscheiden. Zuweilen enthält dasselbe auch noch Terpentinöl, wenn das Colophon nicht gehörig gereinigt war. Man erkennt dessen Gegenwart bis zu einem gewissen Grade an seiner geringen Löslichkeit in Alkohol. Ist kein Terpentinöl zugegen, so trennt man die Bestandtheile der Flüssigkeit durch fractionirte Destillation. Bei + 78° C. geht ein farbloser, ätherartig riechender Körper von brennendem Geschmack über, welcher sich in Aether und Alkohol leicht löst, in Wasser aber ganz unlöslich ist und folgende Zusammensetzung hat: $C_{10}H_9O$.

Setzt man die Destillation fort, so geht bei + 148° C. ein zweiter Körper über, der nicht so brennend schmeckt und in Alkohol etwas weniger löslich ist. Die Zusammensetzung desselben ist $= C_{29}H_{23}O$. Frémy nennt ihn Resineon. Er erklärt die Entstehung beider Oele dadurch, dass 4 At. Colophon 1 At. Kohlensäure verlieren, der Rest aber in 1 At. Resinon und 1 At. Resineon zerfällt.

$$C_{10}H_9O + C_{29}H_{23}O + CO_2 = 4\,C_{10}H_8O.$$

Péraire[2]) erhielt durch Behandlung eines aus Pechtheer destillirten Oels mit Kali dieselben Resultate, wie Frémy mit dem Destillat des Colophons. *Wp.*

Resineon, Resinon s. Resinein.

Retinalith, ein serpentinartiges Mineral. Man sehe Isomorphismus, polymerer, Bd. IV, S. 185. *Th. S.*

Retinaphta s. Pinusharz.

---

[1]) Annal. de Chim. et de Phys. May. 1835, p. 5 ff. — [2]) Journ. de Chim. et de Pharm. [3] 4 Ann. p. 84.

Retinasphalt, Retinit s. Harze, fossile, Bd. III, S. 828.

Retinol s. Pinusharz.

Retinsäure s. Retinit unter Harze, fossile, Bd. III, S. 828.

Retinyl
Retisteren } s. Pinusharz.

Retorte s. Destillation.

Rettigöl, ein flüchtiges Oel, welches aus dem Samen und der Wurzel des Rettigs gewonnen wird, indem man dieselben mit Wasser destillirt und das trübe Destillat einer Rectification unterwirft. Es hat zwar den Geschmack, aber nicht den eigenthümlichen Geruch des Rettigs, ist schwerer als Wasser und enthält Schwefel. Mit Platinchlorid giebt es einen gelben, mit Quecksilberchlorid einen weissen Niederschlag. *Wp.*

Rhabarber[1]) heisst die Wurzel gewisser Arten von *Rheum*, als *Rh. palmatum*, *Rh. compactum*, *Rh, undulatum*, *Rh. australe*, *Rh. hybridum* u. s. w. Diese Pflanzen, zu der Familie der Polygoneen gehörig, kommen hauptsächlich auf den Höhen von Mittelasien wild vor, einzelne werden aber auch in verschiedenen europäischen Ländern cultivirt, namentlich in England, wo die jungen Stängel der Pflanzen, welche sehr reich an Aepfelsäure sind, als Gemüse genossen werden, in Frankreich und Oesterreich, wo man sie der Wurzel wegen anbaut, die überall ein sehr geschätztes Arzneimittel ist. Im Handel unterscheidet man mehrere Sorten Rhabarberwurzel, von denen die sogenannte russische oder moscowitische am höchsten im Preise steht. Ausserdem hat man noch chinesische, bucharische, dänische, englische Rhabarber u. s. w.

Die Rhabarberwurzel ist Gegenstand vielfacher Untersuchungen von Seiten der Chemiker gewesen, die gröstentheils darauf gerichtet waren, einen wirksamen Hauptbestandtheil derselben zu isoliren und zu charakterisiren. Andere Untersuchungen umfassten alle Bestandtheile der Wurzel. Je grösser aber die Zahl der Arbeiten, desto grösser auch das Chaos der Namen. Es scheint bis heute nicht gelungen zu seyn, vollkommen reine Substanzen aus der Rhabarber darzustellen. Neue Methoden der Analyse gaben neue Producte, so dass es

[1]) Literatur: Trommsdorf, Journ. d. Pharm. Bd. III, S. 106. — Schrader, Berl. Jahresber. 1807, S. 123. — Pfaff, Syst. d. Mat. med. Bd. III, S. 23 u. Bd. VI, S. 303. — Henry, Trommsd. Journ. Bd. XXIV, S. 88. — Hornemann, Berl. Jahrb. 1822, S. 252. — Meissner, Trommsd. n. Journ. Bd. VI, S. 295. — Runge, Mater. z. Phytologie, 2. Lief. S. 217. — Peretti, Journ. d. Pharm. Bd. XIV, S. 536. — Ridolfi, Schweiger's Journ. Bd. XXXII, S. 490. — Nani, Bibl. univ. Bd. XXXIII, p. 232. — Carpenter, Kastn. Arch. Bd. VIII, S. 294. — Vaudin, Annal. de Chim. Bd. XXXIV. p. 199. — Buchner u. Herberger, Repert. 1831, S. 337. — Geiger, Annal. d. Pharm. Bd. VIII, S. 47. u. Bd. IX, S. 91. — Brandes, Annal. d. Pharm. Bd. IX, S. 85. — Jonas, Arch. d. Pharm. [2], Bd. IX, S. 245. — Dulk, Arch. d. Pharm. [2], Bd. XVII, S. 26. — Brandes u. Leber, Arch. d. Pharm. [2], Bd. XVII, p. 42. — Henry, Pharm. Centralbl. 1836, S. 631. — Schlossberger u. Döpping, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. L, S. 196.

kaum möglich ist, ein anschauliches Bild von den chemischen Bestandtheilen der Wurzel zu geben. Es wird am zweckmässigsten seyn, das Wichtigste aus den im Laufe der Zeit erschienenen Untersuchungen hervorzuheben und dabei auf die ziemlich verwirrte Synonymik Rücksicht zu nehmen.

Schrader hat zuerst eine Analyse der Rhabarbar geliefert. Er fand in

	Russischer Rhabarber	Wurzel von *Rh. palmatum*
Harz	4,8	2,8
Rhabarberbitter	26,4	24,0
Gummi	12,8	14,8
Oxalsauren Kalk	4,5	9,0
Holzfaser	49,5	47,0
Verlust	2,0	2,4
	100,0	100,0

Trommsdorf stellte einen Rhabarberstoff, Pfaff ein Rhabarberbitter dar durch Extraction des wässerigen, abgedampften Auszugs der Wurzel mit Alkohol und Verdampfen des letzteren. Beide waren braune, bittere Massen von widrigem Geruch. Peretti zeigte, dass sie aus Harz und Farbstoff bestehen, welcher letztere die Auflöslichkeit des ersteren in Wasser theilweise vermittele. Buchner und Herberger erwiesen in Pfaff's Rhabarberbitter eigentliches Rhabarberin, Schleimzucker, Extractivstoff u. s. w. nach. Henry versuchte dann die Extraction der Rhabarber mit Weingeist und eine Reinigung des Products mit Wasser. Er erhielt ein Rhabarberin, welches sich von Pfaff's Rhabarberbitter durch Schwerlöslichkeit in Wasser unterschied, welches aber, nach Hornemann, noch andere Stoffe, als Gerbstoff, Harz und sogenanntes Rheumin enthielt. Letzteres wurde aus dem Henry'schen Rhabarberin durch wasserfreien Aether ausgezogen, bei dessen Verdunsten es, mit etwas Harz verunreinigt, zurückblieb. Das Harz liess sich mit etwas absolutem Alkohol wegnehmen, das Rheumin stellte sich in hellgelben Flocken dar, ohne Spuren von Krystallisation, unlöslich in kaltem und heissem Wasser, mit schön rother Farbe löslich in Ammoniak und Kali, aus dieser Lösung durch Säuren fällbar. In der Hitze schmolz es und entwickelte gelbe Dämpfe unter Verbreitung eines Fettgeruchs. Im Uebrigen erhielt Hornemann aus einer Unze russischer und eben so viel englischer Rhabarber:

	Russ. Rhab. Gran	Engl. Rhab. Gran
Rhabarberin, nach Henry, darin das Rheumin mitgerechnet	46	44
Rhabarberbitter, nach Pfaff	77	69
Bitteres zusammenziehendes Extract	70,5	79
Oxydirten Gerbstoff	7	6
Schleim	48	40
Aus der Faser durch Kalilauge ausgezogene Substanz	136	146
Die Kalilauge enthielt Oxalsäure	5	4
Unlöslichen Rückstand, worin Kalk-, Talk- und Thonerde, Eisenoxyd, Kohlensäure, Kieselsäure	70	74
Wasser	16	15
Verlust	4,5	3
	480,0	480

Meissner zog die Rhabarber mit Alkohol aus, verdunstete den Alkohol, löste den Rückstand mit Wasser und fällte mit essigsaurem Blei. Das Filtrat wurde mit Schwefelwasserstoff von Blei gereinigt und gab beim Abdampfen einen süss schmeckenden, mit dem Geruch nach Zucker verbrennenden, bräunlichen Rückstand, welchen Meissner für Zucker hielt.

Runge suchte das wirksame Princip der Rhabarber in einer Säure; als aber Sertürner das Morphin im Opium entdeckt hatte, suchte man auch in der Rhabarber nach einem Alkaloide. Ridolfi glaubte ein solches gefunden zu haben. Er fällte den weingeistigen Auszug der Rhabarber mit essigsaurem Blei, entfernte aus dem Filtrate das Blei mit Schwefelwasserstoff, kochte dann mit Bittererde, liess zur Trockne eindampfen und den Rückstand mit Aether ausziehen. Bei Verdunstung sollte das neue Alkaloid mit etwas Farbstoff verunreinigt zurückbleiben. Aehnliche Methoden wurden von Runge, Nani und Carpenter angegeben, doch haben sich sämmtliche Resultate nicht bestätigt: man hatte Gemenge, aber keine reine Substanzen dargestellt.

Vaudin digerirte Rhabarberpulver mit Aether und erhielt beim Verdunsten desselben einen in Alkohol mit gelber Farbe löslichen Rückstand, der sich in sehr viel Wasser auflösen liess. Uebrigens war er geruchlos, schmeckte bitter und färbte sich mit Alkalien rosenroth. Er nannte diese Substanz Rheïn. Da sie von Salpetersäure nicht zersetzt wurde, so schlug er vor, Rhabarberpulver mit Salpetersäure zu behandeln, die Flüssigkeit zur Zerstörung anderer Substanzen bis zur Syrupsconsistenz abzudampfen und das Rheïn mit Wasser daraus zu fällen.

Buchner und Herberger stellten aus der zuvor mit Aether erschöpften Wurzel mit absolutem Alkohol ein Rhabarberbitter dar, welches aber ohne Zweifel ein Gemenge von Harz, Farbstoff und Extractivstoff ist. Darnach haben sich Brandes und Geiger mit Untersuchung der Rhabarber vielfach beschäftigt. Sie hatten es hauptsächlich auf den Farbstoff abgesehen, dem sie zugleich die medicinische Wirkung der Wurzel vorzugsweise zuschrieben. Brandes nannte diese Substanz Rhabarbergelb oder Rheïn, Geiger hingegen Rhabarberstoff oder Rhabarberin. Zur Darstellung derselben zog Brandes Rhabarberpulver mit Aether aus und destillirte den grössten Theil desselben ab. Aus der rückständigen Flüssigkeit schieden sich nach einiger Zeit kleine, körnige, bräunlich gelbe Krystalle aus, die durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem 75procentigen Alkohol gereinigt wurden.

Geiger gab verschiedene Methoden an:

1) Die Wurzel wird mit Weingeist kalt extrahirt, der Auszug zum Extract abgedampft und dieses mit vielem kaltem Wasser behandelt, dann in kochendem Wasser gelöst, bei dessen Erkalten der Rhabarberin sich ausscheidet. Wenn nach mehrmaliger Wiederholung dieser Operationen Eisenchlorid in den Lösungen keinen Gerbstoff mehr anzeigt, wird der Rhabarberin in Alkohol gelöst, abgedampft, nun in wasserfreiem Aether gelöst und hieraus durch Verdunsten gewonnen.

2) Aus geistigem Rhabarberextract bereitet man eine etwas trübe Lösung in Wasser und fügt so lange verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure hinzu, als ein sich rasch zusammenballender Niederschlag

entsteht, der mit kaltem Wasser gewaschen und dann wie oben mit Alkohol und Aether behandelt wird.

3) Die trübe wässerige Lösung des geistigen Rhabarberextracts wird mit überschüssigem Ammoniak versetzt und dann mit Alaunlösung ausgefälllt. Den Niederschlag versetzt man bis zum Verschwinden seiner rothen Farbe mit verdünnter Schwefelsäure und verfährt dann mit dem ausgeschiedenen Rhabarberin, wie oben.

4) Das spirituöse Extract wird in Wasser gelöst, bis zur starken Trübung verdünnt und dann mit ziemlich viel Salpetersäure mehrere Monate in Berührung gelassen. Abermaliger Zusatz von Wasser bewirkt dann einen Niederschlag, der gewaschen, getrocknet und mit Aether behandelt wird, wobei eine schwarzbraune Masse zurückbleibt. Die ätherische Lösung schüttelt man zur Entfernung von Gerbstoff und Extractivstoff mit frisch gefälltem Bleioxydhydrat, filtrirt und lässt den Aether verdunsten, wobei das Rhabarberin sich ausscheidet. Aus dem rothgefärbten Bleioxydhydrat erhält man durch Behandlung mit Aether und Verdunsten noch eine zweite Portion. Fügt man dem Aether etwas Schwefelsäure hinzu, so geht auch Gerbstoff mit in die Auflösung, wovon jedoch das sich ausscheidende Rhabarberin nicht verunreinigt wird. Unterwirft man den oben erwähnten braunen Rückstand nochmals der Einwirkung von Salpetersäure und verfährt sonst wie vorhin, so bekommt man noch mehr Rhabarberin.

Das Rhabarberin bildet kleine, körnige, gelbe Krystalle, zuweilen mit farblosen Blättchen untermengt, die jedoch nur im Aggregatzustande verschieden zu seyn scheinen. Frisch und ganz trocken ist es geruchlos, durch Liegen an der Luft nimmt es einen Rhabarbergeruch an. Auf der Zunge entwickelt es allmälig einen widerlich bitteren Geschmack und färbt den Speichel gelb. Auf Platinblech erhitzt, schmilzt es und entwickelt erst gelbe, dann weisse Dämpfe mit Hinterlassung einer porösen Kohle. Bei vorsichtigem Erhitzen im Destillationsapparat lässt es sich, nach Geiger, unzersetzt sublimiren und riecht dabei rhabarberartig, nicht ammoniakalisch. In Wasser ist es schwer löslich, von Alkohol bedarf es bei gewöhnlicher Temperatur 350, von Aether 280 Thle. zur Lösung. Heisses Mandelöl und Terpentinöl werden davon gelb gefärbt. Concentrirte Schwefelsäure löst das Rhabarberin in der Kälte mit purpurrother Farbe und lässt es auf Wasserzusatz unverändert wieder fallen; concentrirte Salpetersäure löst es mit geringer Entwickelung von Stickstoffoxyd, wirkt aber sonst nicht merklich zersetzend darauf ein. Von alkalischen Flüssigkeiten wird es mit prachtvoll rother Farbe gelöst, selbst von den organischen Basen wird es roth gefärbt. Die wässerige Lösung reagirt, nach Geiger, deutlich sauer. Sie wird von salpetersaurem Quecksilberoxydul gelblich, von Bleiessig röthlich, von schwefelsaurem Kupfer auf Zusatz von kohlensaurem Kali violett gefällt, mit Eisenvitriol, neutralem essigsauren Blei, Sublimat und salpetersaurem Silber giebt sie keine Reaction. Die alkalische Lösung des Rhabarberins wird von essigsaurem Blei, Chlorcalcium und Chlorbarium bis zur Farblosigkeit gefällt, die Niederschläge sind gelblichweiss ins Röthliche.

Peretti[1]) suchte den wirksamen Bestandtheil der Rhabarbar in einem bitteren Harze. Zur Darstellung desselben behandelte er ein

[1]) Gaz. eclett. 1835. Nr. 10.

wässeriges Rhabarberdecoct mit Thierkohle. Dadurch wird nicht bloss der Farbstoff, sondern auch das bittere Harz gefällt. Kalter Alkohol zieht nachher bloss das letztere mit ein wenig Farbstoff aus. Man setzt Wasser zu und destillirt den Alkohol. Die rückständige bittere Flüssigkeit wird eingetrocknet, und der Rückstand mit heissem Aether extrahirt. Beim Abdampfen desselben erhält man auf dem Boden des Gefässes eine weiche, gelbliche Masse, an den Rändern etwas gelben krystallinischen Farbstoff, den man durch in Alkohol getauchte Baumwolle hinwegnimmt. Durch nochmaliges Auflösen der weichen Masse in Aether und Abdampfen erhält man sie hellgelb, spröde und durchscheinend. Sie entwickelt ihre Bitterkeit auf der Zunge erst nach einiger Zeit.

Brandes nahm später den Gegenstand noch einmal auf. Er nannte aber jetzt das Rhabarberin oder Rhabarbergelb Rhabarbersäure, glaubte deren arzneiliche Wirkung bestätigt zu sehen und richtete seine Aufmerksamkeit auch auf die übrigen Bestandtheile der Rhabarber. Aus 100 Thln. chinesischer Rhabarber erhielt er:

Reine Rhabarbersäure	2,0
Unreine Rhabarbersäure, Harz, Gerbsäure und Gallussäure enthaltend	7,5
Gallussäure	2,5
Gerbsäure und oxydirten Gerbstoff	9,0
Färbenden Extractivstoff	3,5
Schleimzucker	11,0
Stärke und Pectinsäure	4,0
Gummigen Extractivstoff, mit Kali ausgezogen	14,4
Pectinsäure	4,0
Aepfelsäure und gallussauren Kalk	0,7
Gallussaure Kalkerde	0,4
Oxalsaure Kalkerde	11,0
Schwefelsaures Kali und Chlorkalium	1,5
Phosphorsaure Kalkerde und Eisenoxyd	0,5
Kieselsäure	1,0
Pflanzenfaser	25,0
Wasser	2,5
	100,0.

O. Henry analysirte eine französische Rhabarber. Er erhielt:

Rhabarbergelb (Rheïn)	7,30
Fettes Oel	Spur
Rhabarberbitter	14,00
Gerbstoffabsatz	5,00
Extractivstoff mit Gerbsäure und Gallussäure, Gummi, Aepfelsauren Kalk	1,60
Zucker	Spur
Stärke	2,0
Oxalsauren Kalk	3,30
Phosphorsauren, schwefelsauren Kalk und Eisenoxyd	0,50
Gallertsäure	46,00
Faser, Eiweiss, Wasser	20,30
	100,00.

Das Rheïn wurde mit Aether ausgezogen, dann folgte eine Behandlung der Wurzel mit Alkohol und kaltem Wasser. Beim Eintrocknen der vereinigten alkoholischen und wässerigen Flüssigkeiten schied sich oxydirter Gerbstoff ab. Das davon abfiltrirte Liquidum gab einen Rückstand, aus welchem Alkohol das Rhabarberbitter auflöste und Extractivstoff, Gummi und äpfelsauren Kalk zurückliess. Heisses Wasser nahm aus dem Wurzelrückstande Stärke auf, kohlensaures Kali zog die Gallertsäure aus.

Dulk war der Meinung, dass das Rheïn von Brandes und besonders das Rhabarberin, nach Geiger's vierter Methode dargestellt, nicht Educte der Wurzel seyen, sondern Oxydationsproducte. Er glaubte, dass die Wirksamkeit der Wurzel von einem Bitterstoff herrühre, den er frei von Gerbsäure und ohne Zersetzung darzustellen suchte. Er nannte diesen Stoff wiederum Rheïn, Geiger's Rheïn aber Rhabarbersäure. Sein Verfahren war folgendes: zerschnittene Rhabarber wurde mit verdünntem Aetzammoniak ausgezogen und die erhaltene rothe Flüssigkeit so lange mit kohlensaurem Baryt digerirt, bis sie Eisensalze nicht mehr grün färbte und fast kein Ammoniak mehr enthielt. Sie wurde dann filtrirt und zur Abscheidung des darin aufgelösten Baryts über Quecksilber mit Kieselfluorwasserstoff behandelt. Hierauf trocknete man sie über dem Quecksilber ein, sonderte den gelben Rückstand von dem Metalle und schüttelte ihn mit einer Auflösung von Ammoniak in Alkohol von 0,80 specif. Gewicht. Die dunkelrothe Flüssigkeit wurde filtrirt und in gelinder Wärme verdunstet. Der Rückstand war in Wasser nur zum Theil löslich, durch ein wenig Ammoniak wurde die Lösung befördert. Beim Filtriren hinterblieb ein gelbes, in Alkohol schwer, in Ammoniak mit rother Farbe lösliches Pulver, ohne Geschmack und Geruch, Geiger's Rhabarberin. Das Filtrat wurde mit basisch essigsaurem Blei gefällt, der rothe Niederschlag abfiltrirt, mit ammoniakhaltigem Wasser gewaschen und nach dem Trocknen unter Alkohol mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Beim Verdunsten der röthlichgelben abfiltrirten Flüssigkeit blieb eine röthlichgelbe, mit spiessigen Krystallen durchzogene Masse zurück; das fragliche Rheïn. Es verwandelt sich an der Luft in eine zähe Extractmasse, die in der Wärme rhabarberähnlich riecht, bitter schmeckt und in Wasser und Aether schwer, in starkem Alkohol leicht und mit saurer Reaction löslich ist. In der Hitze schmilzt es und stösst gelbe Dämpfe aus. Mit Basen giebt es rothe Verbindungen, in concentrirter Schwefelsäure ist es mit rother Farbe löslich und wird durch Wasser als gelbes Pulver wieder abgeschieden. Die Lösung in concentrirter Salpetersäure ist gelb und wird von Wasser gelb gefällt. Der so erhaltene Niederschlag ist, nach Dulk's Meinung, identisch mit Geiger's Rhabarberin, welches sich vielleicht auch schon durch Einfluss der Luft in der Wurzel selbst bilden mag.

Die letzte ausführliche Untersuchung der Rhabarber ist von Schlossberger und Döpping. Ihr Verfahren ist folgendes: Rhabarberwurzel wird so oft mit 60- bis 80procentigem Weingeist ausgezogen, bis der Rückstand nur noch wenig gelblich gefärbt ist und nicht mehr nach Rhabarber riecht. Die gelb gefärbten Auszüge schmecken stark rhabarberartig und geben beim Abdampfen ein gelbbraunes Extract, welches an Wasser einen Theil abgiebt, während ein anderer Theil ungelöst bleibt.

Der letztere wird im Wasserbade völlig ausgetrocknet, dann in der kleinst-möglichen Menge Alkohol von 80 Proc. gelöst und diese Lösung mit Aether ausgefällt. Der so erhaltene Niederschlag ist graubraun, nach dem Auswaschen mit Aether und Trocknen gelbbraun. Von Neuem mit 80 procentigem Weingeist behandelt, löst sich ein Theil desselben (a), ein anderer (b) bleibt zurück.

Letzterer ist sehr wenig löslich in heissem Weingeist, Aether, kaltem und heissem Wasser, mit brauner Farbe leicht löslich in Ammoniak und Kali, durch Säuren aus dieser Lösung in braunen Flocken fällbar. Getrocknet ist er glänzend schwarz, leicht zu pulvern; auf Platinblech erhitzt, zersetzt er sich, ohne zu schmelzen. Schlossberger und Döpping nennen diesen Körper Aporetin. Bei der Verbrennung desselben mit chromsaurem Blei erhielten sie

C	58,89
H	4,35
O	36,76
	100,00.

Der von dem Aporetin durch Weingeist getrennte Theil (a) des durch Aether hervorgebrachten Niederschlags stellt im trockenen Zustande ein gelbes Pulver dar, sehr schwer löslich in Wasser und Aether, leicht löslich in Alkohol und Alkalien, aus letzterer Lösung, welche intensiv rothbraun ist, durch Mineralsäuren mit gelber Farbe fällbar, in Essigsäure mit gelber Farbe löslich. Auf Platinblech erhitzt, schmilzt es mit Entwickelung gelber Dämpfe, die vielleicht von einem geringen Gehalte an der später zu erwähnennden Chrysophansäure herrühren, und unter Verbreitung eines schwach rhabarberartigen Geruchs. Es schmeckt nicht wie Rhabarber. In concentrirter Schwefelsäure ist es löslich und wird daraus durch Wasser in gelben Flocken wieder gefällt. Schlossberger und Döpping nennen diesen Körper Phäoretin, von φαιός, braun, und ῥητίνη, Harz. Die Analyse desselben mit Kupferoxyd gab:

	I.	II.	III.
C . .	58,40	59,86	59,73
H . .	4,97	5,15	5,15
O . .	36,63	34,99	35,12
	100,00	100,00	100,00.

Aus einer Bleiverbindung, durch Fällen der ammoniakalischen Lösung des Phäoretins mit essigsaurem Blei dargestellt, ergab sich das Atomgewicht des Phäoretins = 766,63. Die Verbrennung dieser Verbindung führte zu der Formel $C_{16}H_8O_7$, woraus sich die procentische Zusammensetzung des Phäoretins folgendermassen berechnet:

C	60,27
H	4,95
O	34,46
	100,00.

Wird die ätherische Lösung des Harzes, woraus das Aporetin und Phäoretin abgeschieden sind, durch Destillation von Aether befreit, der Rückstand vollkommen getrocknet, und in der kleinstmöglichen Menge Weingeist gelöst, so fällt auf Zusatz von Aether noch etwas Phäoretin

nieder. Nach dem Abfiltriren dieses Niederschlags destillirt man den Aether ab und erhält einen harzartigen Rückstand, der so lange mit Aether behandelt wird, als derselbe sich noch merklich rothgelb färbt. Darnach bleibt ein körniger, schwarzbrauner Rückstand, der, mit etwas Alkohol vermischt, einen gelben Körper ausscheidet, von dem weiter unten die Rede seyn wird. Die Mutterlauge besteht grösstentheils aus Phäoretin.

Die rothgelbe ätherische Lösung wird durch Destillation theilweise von Aether befreit. Aus dem Rest der Flüssigkeit scheidet sich beim Hinstellen in einem gut verschliessbaren Gefässe ein gelber krystallinischer Körper ab, welchen man abfiltrirt und mit ein wenig Aether auswäscht. Wenn sich nach längerem Stehen aus dem ätherischen Filtrat nichts Krystallinisches mehr abscheidet, so bringt man es zur völligen Trockne und erhält so einen harzartigen Körper von rhabarbergelber Farbe, und unbedeutendem Geschmack, der in Alkohol leicht, in Aether und Essigsäure schwer löslich ist, Wasser nur sehr wenig gelb färbt, dagegen von Kali und Ammoniak mit schön purpurrother Farbe gelöst wird. Concentrirte Schwefelsäure nimmt ihn in der Kälte mit gesättigt braunrother Farbe auf und lässt ihn beim Verdünnen mit Wasser in gelben Flocken wieder fallen. Dieser Körper hat den Namen Erythroretin erhalten von seiner Eigenschaft, sich mit Alkalien roth zu färben. Die Zusammensetzung desselben entspricht der Formel $C_{19}H_9O_7$. Das Atomgewicht, aus einer Bleiverbindung berechnet, ist = 2253,45.

Der oben erwähnte gelbe, krystallinische Niederschlag zeigt mit der von Rochleder in der Wandflechte (*Parmelia parietina*) entdeckten Chrysophansäure sowohl in der Zusammensetzung als im Verhalten die grösste Uebereinstimmung und ist wohl damit zu indentificiren. (S. d. Art. Chrysophansäure.) In den früheren Analysen figurirt diese Substanz in mehr oder weniger reinem Zustande als Rheïn, Rhabarberin, Rheumin, Rhabarbergelb, Rhabarbersäure u. s. w.

Der in Wasser lösliche Bestandtheil des weingeistigen Rhabarberextracts ist nach dem Filtriren bräunlichroth und besitzt in hohem Grade den eigenthümlichen bitteren Geschmack und Geruch der Rhabarber. Beim Schütteln mit überschüssigem Glaubersalz lässt sich aus derselben eine reichliche Menge Harz ausscheiden, welches durch Vermittelung anderer Substanzen in Wasser gelöst war und aus Phäoretin mit etwas Erythroretin und Chrysophansäure besteht. Indess ist die Abscheidung nicht vollständig, da durch Schwefelsäure aus der Flüssigkeit immer noch etwas Harz gefällt wird. In der vom Glaubersalz abfiltrirten Flüssigkeit findet sich Gerbsäure und Gallussäure, die durch Digestion mit thierischer Haut getrennt werden können, und sich durch einen schwarzen Niederschlag mit Eisenchlorid verrathen. Beide lassen sich durch Digestion mit Talkerede niederschlagen. Das davon abfiltrirte Liquidum hinterlässt beim Abdampfen eine rothbraune, schwach bitter, aber nicht rhabarberartig schmeckende Extractmasse, die in Wasser leicht löslich ist, und dadurch dass sie, mit schwefelsaurem Kupferoxyd und Kali digerirt, Kupferoxydul ausscheidet, einen Zuckergehalt verräth, der auch damit nachgewiesen werden kann, dass das Extract mit Bierhefe sich in geistige Gährung versetzen lässt.

Der mit Weingeist ausgezogene Rückstand der Rhabarber enthält Stärke und Pectin.

Durch Behandlung der Rhabarber mit verdünnter Salzsäure lässt sich oxalsaurer Kalk ausziehen. Beim Einäschern giebt die Wurzel einen bedeutenden Aschenrückstand, der aus Kali, Natron, Kalk und Talkerde, Eisenoxyd, Kohlensäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure und Chlor besteht.

Ueber die medicinische Wirkung der einzelnen Rhabarberbestandtheile haben Schlossberger und Döpping keine Versuche angestellt, doch sind sie geneigt, dieselbe nicht einem einzelnen Stoffe zuzuschreiben, wie Andere, sondern der Gesammtheit der Harze, des Farbstoffs und der extractartigen Materien.

Bei der Bereitung der pharmaceutischen Rhabarberpräparate hätte man demnach die Löslichkeitsverhältnisse dieser Bestandtheile zu berücksichtigen, und darnach die Wahl zwischen Wasser, Alkohol und Aether zu treffen. Ein alkoholischer Auszug empfiehlt sich jedenfalls, eben so ist der Zusatz von kohlensaurem Kali bei der Bereitung der wässerigen Rhabarbertinctur gewiss zweckmässig. Dieses letztere Präparat, welches gleich nach der Bereitung schön braunroth und klar ist, trübt sich gewöhnlich nach einiger Zeit und setzt einen flockigen, braungelben Niederschlag ab. Es sind vielerlei Vorschläge gemacht, dies zu verhüten, am besten scheint es zu seyn, dass man den alkalischen Auszug der Wurzel im Wasserbade zur Extractdicke eindampft und von diesem Extract zur Zeit die gehörige Menge in der vorgeschriebenen Quantität Wasser auflöst. So hält sich die Tinctur recht gut.

Zur Unterscheidung der verschiedenen Rhabarbersorten hat man auch chemische Reactionen in Anwendung gebracht. Unter Anderen ist vorgeschlagen, den wässerigen Auszug mit Salpetersäure zu versetzen und nach der Menge und Schnelligkeit des sich bildenden Niederschlags die Güte, resp. die Sorte der Wurzel zu beurtheilen. Schwerlich wird jedoch die Zusammensetzung der einzelnen Sorten so constant seyn, dass man aus solchen Reactionen einen sicheren Schluss ziehen könnte.

Garol nennt den Rückstand, welcher nach Behandlung von 1 Thl. Rhabarber mit 4 Thln. Salpetersäure bleibt, Erythrose, weil er mit Alkalien, besonders mit Ammoniak sehr schön rothe Auflösungen giebt, die in der Färberei vielleicht mit Nutzen angewandt werden können.

Wp.

Rhabarberbitter, Rhabarbergelb, Rhabarberin, Rhabarbersäure, Rhabarberstoff s. Rhabarber.

Rhätizit s. Cyanit.

Rhamnin s. Kreuzbeeren.

Rhaponticin nannte Hornemann [1]) einen aus der der ächten Rhabarber sehr ähnlichen Rhapontikwurzel abgeschiedenen krystallinischen Körper, der wahrscheinlich nichts anderes ist, als Chrysophansäure. Zur Darstellung des Rhaponticins zieht man die Wurzel erst vollständig mit kaltem Wasser aus und lässt dann kochendes Wasser darauf einwirken. Die vereinigten Decocte geben nach dem Abdampfen in der Kälte einen gelben Bodensatz, der erst mit kaltem Wasser,

---

[1]) Berl. Jahresber. 1822. S. 252 ff.

dann mit kaltem Weingeist gewaschen, zuletzt in siedendem Weingeist aufgelöst wird. Aus dieser Lösung scheidet sich das Rhaponticin beim Verdünnen mit Wasser aus. Durch Abdampfen der alkoholischen Flüssigkeit erhält man noch etwas unreines Rhaponticin, welches durch ferneres Lösen und Fällen gereinigt wird.

Das Rhaponticin ist gelb, geruch- und geschmacklos und erscheint in feinen, glänzenden, glimmerartigen Schuppen. Aus einer weingeistigen Lösung scheidet es sich beim gelinden Verdunsten in vierseitigen Pyramiden ab. Es bedarf 290 Thle. kochendes Wasser zur Auflösung, heisser absoluter Alkohol nimmt die Hälfte seines Gewichts davon auf, ohne beim Erkalten wieder etwas abzusetzen. Aether, ätherische und fette Oele sind ohne Wirkung. Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure zersetzen das Rhaponticin, wenn sie damit erhitzt werden; ebenso Chlorwasser. Die wässerige Lösung reagirt neutral. Sie färbt Gold- und Platinchlorid bräunlich, wird von schwefelsaurem Eisenoxydul schwach grau, von salpetersaurem Quecksilberoxydul stark rothbraun gefällt. Andere Salze, als salpetersaures Silber, Zinnchlorür, essigsaures Blei, sowie Leim und Barytwasser zeigen keine Wirkung. *Wp.*

Rhein, Rheumin s. Rhabarber.

Rhodan, von ῥόδον, Rose, nennt Berzelius das Schwefelcyan (s. d. Art.) wegen der rothen Farbe seiner Verbindung mit Eisen. *Wp.*

Rhodeoretin u. Rhodeoretinol s. Jalappenharz Bd. IV, S. 1.

Rhodeoretinsäure entsteht, nach Mayer[1]), durch Einwirkung von Kali, Natron oder Baryt auf denjenigen Bestandtheil des Jalappenharzes, welcher von Kayser Rhodeoretin genannt wurde, wegen der rothen Färbung, die derselbe durch concentrirte Schwefelsäure erleidet. (Vergl. d. Art. Jalappenharz.)

Formel: $2HO . C_{72}H_{62}O_{38}$ (Mayer).

Schon Kayser hatte die Beobachtung gemacht, dass das Rhodeoretin, dessen Formel nach seinen Analysen $C_{42}H_{35}O_{20}$ ist, nachdem es mit den obigen Basen behandelt worden, bei der Abscheidung durch Säuren in Wasser löslich werde. Er wies nach, dass dabei 1 At. Wasser aufgenommen werde und nannte den neu gebildeten Körper Hydrorhodeoretin. Die Zusammensetzung desselben fand er $= C_{42}H_{35}O_{20} + HO$. Mayer hat diese Verhältnisse weiter untersucht, wobei sich einige Differenzen herausstellten. Er fand die Zusammensetzung des Rhodeoretins $= C_{72}H_{60}O_{36} + HO$. Die Darstellung desselben geschah wesentlich nach Kayser's Methode. Die mit Wasser erschöpfte Jalappenwurzel wurde nämlich mit Weingeist extrahirt, der Auszug mit Thierkohle entfärbt, das daraus mit Wasser ausgeschiedene Harz getrocknet, gepulvert, nach mehrmaliger Behandlung mit Aether in absolutem Alkohol gelöst und aus dieser Lösung dreimal mit Aether niedergeschlagen. So zeigte das Product die von Kayser angegebenen Eigenschaften.

Zur Darstellung der Rhodeoretinsäure kocht man Rhodeoretin mit

---

[1]) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. LXXXIII, S. 121 ff.

Barytwasser, entfernt den Baryt durch Schwefelsäure, den Ueberschuss der Schwefelsäure mit kohlensaurem Bleioxyd, das aufgenommene Blei endlich durch Schwefelwasserstoff. Die farblose Auflösung der Säure wird im Wasserbade zur Trockne gebracht. Das Product hat die Zusammensetzung $2HO . C_{72}H_{62}O_{38}$. Demnach hat das Rhodeoretin, indem es in Säure übergeht, 3 At. Wasser aufgenommen.

Die Rhodeoretinsäure gleicht im Ansehen ganz dem Rhodeoretin. Sie ist sehr hygroskopisch und löst sich mit Leichtigkeit in Wasser, wobei sie einen schwach quittenartigen Geruch entwickelt, den sie im trockenen Zustande nicht besitzt. Auch in Weingeist ist sie löslich, dagegen unlöslich in Wasser. Beide Lösungen reagiren stark sauer. Bei + 100° C. erweicht die Rhodeoretinsäure, schmilzt zwischen + 100 und 120° C. und zersetzt sich in noch höherer Temperatur. Weder die freie Säure, noch das neutrale Ammoniaksalz wird durch ein neutrales Metallsalz gefällt, basisch essigsaures Blei giebt aber einen voluminösen weissen Niederschlag. Aus den kohlensauren Salzen der Alkalien und alkalischen Erden, auch aus dem kohlensauren Bleioxyd treibt die Rhodeoretinsäure im Kochen die Kohlensäure aus. Gegen Essigsäure, Salpetersäure und concentrirte Schwefelsäure verhält sie sich wie Rhodeoretin. — Sie ist eine zweibasische Säure.

Rhodeoretinsaures Kali, $KO, HO . C_{72}H_{62}O_{38}$, wird am besten durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Kali, Eintrocknen und Ausziehen mit Weingeist dargestellt. Es ist schwach gelb gefärbt, amorph, schmeckt bitterlich, ist in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich. Schmilzt, auf Platinblech erhitzt, und verbrennt mit leuchtender Flamme, denselben Geruch verbreitend wie Rhodeoretin.

Saurer rhodeoretinsaurer Baryt, $BaO, HO . C_{72}H_{62}O_{38}$, bildet sich, wenn man überschüssiges Rhodeoretin mit Barytwasser kocht, filtrirt, die Lösung nach dem Erkalten mit Barytwasser schwach alkalisch macht und dann Kohlensäure hineinleitet, warm filtrirt und im Wasserbade abdampft. Eine schwach gelb gefärbte, amorphe, spröde durchscheinende Masse von bitterem Geschmack und quittenartigem Geruch.

Neutraler rhodeoretinsaurer Baryt: $2BaO . C_{72}H_{62}O_{38}$, bildet sich durch Einwirkung von überschüssigem Barytwasser auf Rhodeoretin. In die alkalisch reagirende, kochende Lösung wird Kohlensäure eingeleitet und die neutrale, filtrirte Lösung im Wasserbade zur Trockne gebracht.

Rhodeoretinsaurer Kalk: $2CaO . C_{72}H_{62}O_{38}$. Man kocht Rhodeoretinsäure mit Kalkmilch und verfährt übrigens wie bei dem neutralen Barytsalze. Amorphe, gelb gefärbte Masse, in Wasser gelöst quittenartig riechend. *Wp.*

Rhodidcyankalium [1]). Ein dem Ferridcyankalium analoges Doppelcyanid, welches von Claus zuerst dargestellt und untersucht ist. Seine Zusammensetzung ist $K_3Rh_2Cy_6$, oder wenn man ein Doppelsalz annehmen will von Cyankalium mit Rhodiumsesquicyanid, so ist sie $3KCy + Rh_2Cy_3$.

Das Rhodidcyankalium bildet sich beim Glühen von metallischem Rhodium mit Cyankalium; um es darzustellen, wird ein gepulvertes Ge-

---

[1]) Claus, Beiträge zur Kenntniss der Platinmetalle. Dorpat, 1854.

menge von 2 Thln. Ammonium-Rhodiumsesquichlorid mit 3 Thln. Cyankalium in einem Porcellantiegel über der Spirituslampe geschmolzen; die röthliche geschmolzene Masse in dem $2^1/_2$fachen Gewicht siedenden Wassers gelöst, und die Lösung siedend filtrirt; beim Erkalten der Flüssigkeit krystallisirt das Rhodidcyankalium, meistens gemengt mit Chlorkalium, von dem es sich schwierig vollständig reinigen lässt, da beide Verbindungen ganz gleiche Löslichkeitsverhältnisse haben.

Das Rhodidcyankalium krystallisirt in farblosen durchsichtigen Prismen, die luftbeständig sind, und einen bitterlich salzigen Geschmack haben; es löst sich leicht in Wasser, aber schwierig in Alkohol. Es wird von Chlor oder von Königswasser nur langsam zersetzt; beim Erhitzen mit Schwefelsäure wird es unter Entwickelung von Blausäure zerlegt.

Die Lösung giebt mit Salzsäure und Aether gemischt keinen Niederschlag. Die wässerige Auflösung des Salzes zeigt auf Zusatz von wenig Säure, besonders Essigsäure, eine schwache rosenrothe Färbung, welche aber bald wieder verschwindet; hierdurch unterscheidet sich dieses Salz von der analogen sonst so ähnlichen Iridiumverbindung, dem Iridcyankalium, welches dadurch gar nicht verändert wird.

Die meisten Metallsalze fällen das gelöste Rhodidcyankalium: schwefelsaures Eisenoxydul giebt einen weissen, Eisenchlorid einen hellgelben, ins Grünliche spielenden Niederschlag; mit schwefelsaurem Kupferoxyd wird ein himmelblauer, mit salpetersaurem Quecksilberoxydul ein weisser, mit schwefelsaurem Zinkoxyd ein weisser krystallinischer Niederschlag erhalten; essigsaures Bleioxyd und Platinchlorid bringen keine Fällung hervor. *Fe.*

Rhodium. Ein einfacher metallischer Körper, zu den Schwermetallen gehörig, besonders nahe dem Iridium stehend, der 1804 von Wollaston entdeckt, nach ihm von Vauquelin, später vollständiger besonders von Berzelius untersucht ward; eine weitere Untersuchung desselben ist in neuester Zeit von Claus [1]) vorgenommen. Letzterer giebt an, dass die früheren Chemiker fast immer mit unreinen Präparaten arbeiteten. Das chemische Zeichen für das Metall ist R, oder zweckmässiger Rh, zur Unterscheidung von Ruthenium, und da R oft zur allgemeinen Bezeichnung von Elementen gewählt wird. Das Atomgewicht des Metalls ist von Berzelius zu 651,387 oder ein Doppelatom Ꞩh = 1302,774 angegeben, später das Atom zu 651,962; Claus nimmt es jetzt = 652 an, wenn Ħ 1 ist = 52,2; Gmelin nimmt die Atomzahl 52,0.

Das Rhodium ist bis jetzt nur als Begleiter des Platins neben den anderen sogenannten Platinmetallen gefunden; es findet sich im russischen wie im brasilischen Platinerz, aber nur in geringer Menge; in dem Erz von Nischne-Tagilsk und dem von Goroblagodat (Kuscluva) ward 0,86 bis 1,15, in dem von Barbacoas 3,4 Proc. Rhodium gefunden (Berzelius), in dem Platinerz von Choco 2,1 Proc. (Svanberg). Claus fand in einem amerikanischen Platinerz 1,98 Proc., im natürlichen Osmium-Iridium 1,5 bis 2 Proc. Rhodium; in den beim Lösen der Platinerze bleibenden Rückständen fand er 0,95 Proc.

[1]) Claus, Beiträge zur Chemie der Platinmetalle. Dorpat 1854.

Rhodium. Fremy [1]) fand im Osmium-Iridium nur geringe Mengen Rhodium; er fand dagegen, dass der körnige Rückstand, welchen er aus einer Pariser Platinfabrik erhielt, der beim Lösen der Platinerze in Königswasser neben Osmium-Iridium ungelöst geblieben war, wesentlich Rhodium enthalte, und dass dieses Metall auch in dem schwarzen pulverigen Niederschlag sey, welcher aus der Lösung des Platinerzes in Königswasser, nach Abscheidung des Platins, durch Fällen mit Eisen erhalten ward. Auch Claus giebt an, dass der grauschwarze, durch Eisen aus der Mutterlauge der Platinlösung erhaltene Niederschlag verhältnismässig reich an Rhodium sey, aber zu $^2/_3$ aus Kieselsäure, Thonerde, Gyps und Eisen bestehe, welche Substanzen das Ausziehen des Rhodiums erschweren.

In neuester Zeit hat Waltl angegeben, dass sich Spuren von Rhodium in vielen Blei-, Zink-, Wismuth- und anderen Metallerzen, so wie in manchen daraus dargestellten Producten, Bleiglätte u. s. w. finde; diese Angabe bedarf noch der Bestätigung.

Es sind von Wollaston, Vauquelin, von Berzelius und zuletzt von Claus Methoden angegeben, das Rhodium von den Metallen, mit denen es vorkommt, zu scheiden; keine dieser Methoden ist einfach.

Nach Wollaston wird zur Gewinnung des Rhodiums die Lösung des Platinerzes in Königswasser im Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand wird in Wasser, nöthigenfalls nach Zusatz von etwas Salzsäure, gelöst, und die Flüssigkeit nach dem Ausfällen des Palladiums durch Quecksilbercyanid, mit einer concentrirten Salmiaklösung gefällt; der Niederschlag von Platinsalmiak wird bald abfiltrirt, und aus dem Filtrat mittelst Eisen oder Zink alle edlen Metalle gefällt. Diese scheiden sich als ein schwarzes Pulver (als Red bezeichnet) ab; sie werden wieder in Salpetersalzsäure gelöst, die Lösung zur Entfernung des Säureüberschusses abgedampft, und der Rückstand in Wasser gelöst, mit Chlornatrium versetzt und abgedampft. Der Rückstand enthält nur Kupfer- und Eisenchlorid neben Platinchlorid- und Rhodiumchlorid-Chlornatrium. Alkohol löst beim Digeriren alle diese Verbindungen mit Ausnahme des Rhodiumsalzes auf; aus der wässerigen Lösung dieses Salzes fällt Zink das Rhodiummetall als schwarzes Pulver. Das Rhodiumchlorid-Chlornatrium wird auch durch heftiges Glühen für sich zersetzt in ein Gemenge von metallischem Rhodium und Chlornatrium, welches letztere durch Wasser ausgezogen und entfernt werden kann.

Nach Vauquelin wird das durch Zink gefällte Red (s. oben) nach einander mit Wasser, mit kalter Salpetersäure, dann wieder vollständig mit Wasser und zuletzt mit kalter Salzsäure ausgewaschen, und so gereinigt in Salpetersalzsäure (2 Thle. Salzsäure von 22° B., und 1 Thl. Salpetersäure von 44° B.) gelöst; die Flüssigkeit wird nach dem Abdampfen in Wasser gelöst und mit Salmiak gefällt, dann wird die vom Platinsalmiak abfiltrirte Flüssigkeit eingedampft. Beim Auflösen des Rückstandes in Wasser bleibt nun Iridiumsalmiak zurück; die davon abfiltrirte Lösung wird mit Ammoniak gefällt, und nach dem Abfiltriren des rothen Palladiumniederschlags wird die Flüssigkeit zur

[1]) Compt. rend. de l'acad. T. XXXVIII, p. 1008. — Journ. f. prakt. Chemie, Bd. LXII, S. 340.

Krystallisation eingedampft; es bilden sich hierbei gelbgrüne Krystalle des Ammonium-Palladiumchlorids neben rubinrothen sechsseitigen Säulen des Ammonium-Rhodiumsesquichlorids, in der Mutterlauge bleiben Eisenchlorid und Kupferchlorid. Die Krystalle werden nach dem Trocknen mit Alkohol von 36°B. behandelt, wobei das Rhodiumdoppelsalz ungelöst zurückbleibt; bei Lösung desselben in Wasser bleibt noch eine geringe Menge Platin zurück, und die wässerige Lösung giebt dann beim Eindampfen und Glühen reines Rhodium.

Berzelius benutzte die Löslichkeit des metallischen wie des oxydirten Rhodiums in schmelzendem saurem schwefelsaurem Kali, um es von den anderen Metallen zu scheiden.

Die Lösung der Platinerze in Königswasser wird zur Trockne abgedampft, der Rückstand mit dem $1^1/_2$fachen Gewicht von kohlensaurem Kali gemengt und geglüht; nach dem Auswaschen mit Wasser und dann mit Salzsäure, welches Kupfer und Eisen auszieht, werden die zurückbleibenden Oxyde mit dem 5- bis 6fachen Gewicht an wasserfreiem saurem schwefelsaurem Kali in einem bedeckten Platintiegel geschmolzen, bis man beim Oeffnen des Tiegels bemerkt, dass die Masse erstarren will. Sie wird dann mit Wasser behandelt, welches ein rothes schwefelsaures Doppelsalz des Rhodiums auflöst; der Rückstand wird wiederholt mit saurem Kalisulphat behandelt, so lange sich noch Rhodium löst. Die sauren Flüssigkeiten werden nach Zusatz von überschüssigem kohlensauren Alkali zur Trockne abgedampft; nach dem Aufweichen und Abwaschen bleibt Rhodiumsesquioxyd zurück, welches dann durch Erhitzen für sich oder in Wasserstoffgas reducirt wird. Nach Claus bleibt nach 10- und selbst nach 20maligem Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali noch etwas Rhodium unaufgeschlossen zurück.

Nach einem anderen Verfahren von Berzelius wird die Lösung des Platinerzes in Salpeter-Salzsäure abgedampft, wieder in Wasser gelöst, und dann mit dem doppelten Volum Weingeist von 0,833 gemengt und durch Zusatz einer concentrirten wässerigen Lösung von Chlorkalium gefällt; das Rhodium bleibt grösstentheils in der Lösung, das Filtrat enthält ausserdem Palladium, Eisen, Kupfer, etwas Iridium, Platin und Mangan. Es wird in der Wärme mit Schwefelwasserstoff gefällt; die nach längerem Stehen abgeschiedenen Schwefelmetalle werden durch Erhitzen in einem Platintiegel geröstet, so lange sich noch schweflige Säure entwickelt; die Oxyde werden dann mit concentrirter Salzsäure ausgezogen, und der Rückstand wieder mit saurem schwefelsaurem Kali geschmolzen, um das Rhodium zu lösen. Bei diesem Verfahren bleibt ein Theil des Rhodiums in dem gefällten Platin-Kaliumchlorid; ein Theil des Rhodiums bleibt aber auch in der mit Schwefelwasserstoffgas behandelten Flüssigkeit in Lösung zurück.

Clauss [1]), welcher sich in neuester Zeit mit Untersuchung des bei dem Lösen des Platinerzes in Königswasser bleibenden Rückstandes beschäftigt hat, schmilzt diesen Rückstand ein Mal mit Salpeter, wäscht die Masse mit Wasser aus und behandelt das Ungelöste mit Königswasser; der hierbei bleibende schwarze Rückstand besteht aus Iridium, Rhodium und Ruthenium, aus Chromeisenstein und verschiedenen Silicaten; er wird nochmals mit dem gleichen Gewicht Salpeter geschmolzen,

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXIV, S. 428.

und der beim Auswaschen der geschmolzenen Masse mit Wasser (wodurch das Ruthenium fortgenommen wird) bleibende Rückstand wird nach dem Trocknen, mit Chlorkalium oder Chlornatrium gemengt, in einem Strom von Chlorgas geglüht; es bildet sich hier ein in Wasser lösliches Doppelchlorid von Rhodium und Alkalimetall, dessen wässerige Lösung mit einer siedenden concentrirten Lösung von Borax gefällt wird; der entstehende gelbe Niederschlag von borsaurem Eisenoxyd und Rhodiumoxyd wird in Salzsäure gelöst, und aus der gelben Lösung durch Zink das Rhodium als metallisches Pulver gefällt.

Die Mutterlauge aus den gelösten rohen Platinerzen enthält nach Abscheidung des Platins noch Rhodium; beim Fällen mit Eisen scheidet sich dieses mit anderen Metallen als ein grauschwarzes Pulver aus, welches zu $^2/_3$ etwa aus Gyps, Thonerde, Kieselsäure und Eisen bestand; ausserdem enthält es Rhodium, Iridium, Platin, Kupfer, Ruthenium, Palladium, Chrom, Phosphorsäure und Titansäure, und zwar nimmt die Quantität der Substanzen in der angegebenen Reihenfolge ab. Um einen Theil der erdigen Substanzen zu entfernen, wird das Pulver zuerst mit Königswasser ausgekocht, und dann mit Aetzkali ausgezogen; durch diese Behandlung lässt sich etwa die Hälfte der nicht metallischen Stoffe entfernen, wodurch das Aufschliessen der Metalle erleichtert wird. Das gereinigte Pulver wird mit einem gleichen Gewicht Kochsalz versetzt, und das Gemenge in einer Porzellanröhre bei schwacher Glühhitze mit Chlorgas behandelt. Aus der geglühten Masse löst Wasser die Doppelsalze vom Iridiumchlorid und Rhodiumsesquichlorid mit überschüssigem Chlornatrium. Aus dem hierbei bleibenden unlöslichen Rückstand kann durch wiederholtes Behandeln mit Chlornatrium und Chlor noch mehr von diesen Doppelsalzen erhalten werden.

Die rothbraune Lösung der Chlordoppelsalze wird, wenn nöthig, zuerst durch Salpetersäure vollständig oxydirt, dann wird sie abgedampft, worauf zuerst überschüssiges Chlornatrium krystallisirt; aus der concentrirten Flüssigkeit wird nun durch Zusatz von Salmiaklösung das Iridium zuerst gefällt, worauf beim freiwilligen Verdampfen des Filtrats Ammonium-Rhodiumchlorid sich in Krystallen abscheidet, während Kupfer, Eisen und etwas Palladium in der Mutterlauge bleiben. Das Rhodiumsalz kann durch Umkrystallisiren gereinigt werden. Beim Glühen des Salzes für sich oder im Wasserstoffgas bleibt reines Rhodium metallisch zurück[1]).

Der durch mehrmaliges Behandeln mit Chlor nicht aufgeschlossene Rückstand wird, um das darin enthaltene Rhodium noch zu gewinnen, einige Mal mit Salpeter und Kalihydrat geschmolzen, die geschmolzene Masse mit Wasser ausgewaschen, der Rückstand mit Kalilauge behandelt, und nach dem Auswaschen mit Wasser und dem Trocknen, mit Chlornatrium im Chlorgas geschmolzen, um dann in der oben beschriebenen Weise das Ammonium-Rhodiumchlorid und daraus das reine Metall darzustellen.

Nach Claus gelingt es nur nach der angegebenen Methode, das Ammonium-Rhodiumsesquichlorid rein zu erhalten. Wird dagegen das beim Aufschliessen mit Chlornatrium und Chlor erhaltene Natrium-Rhodium-

---

[1]) Claus erhielt von 2 Pfund Platinrückständen in acht Glühoperationen 5 Unzen Ammonium-Rhodiumsesquichlorid.

chlorid, nach Berzelius, eingedampft, und dann, um es zu reinigen, mit Weingeist abgewaschen, so löst sich auch etwas Rhodium, und im Rückstand bleibt dagegen das Rhodium gemengt mit etwas Iridium, denn das Natrium-Iridiumsesquichlorid ist isomorph mit der entsprechenden Rhodiumverbindung, und ist so unlöslich in Alkohol wie dieses. Das aus diesem unreinen Doppelsalz dargestellte Metall, so wie die daraus erhaltenen Verbindungen sind daher immer iridiumhaltig; hieraus erklären sich, nach Claus, seine oft von den Berzelius'schen abweichenden Angaben hinsichtlich der Eigenschaften und des Verhaltens derselben.

Fremy scheidet das Rhodium aus dem in Königswasser unlöslichen Theil der Platinerze, so wie aus dem schwarzen Pulver, welches aus der Platinlösung, nachdem alles Platin abgeschieden ist, durch Eisen gefällt wird. Diese Rückstände werden zuerst in einem Rohr von Porzellan, oder besser von Platin, bis zum Rothglühen erhitzt, dabei aber ein Luftstrom, der durch concentrirte Schwefelsäure von eingemengten organischen Körpern befreit ist, darüber geleitet.

Bei diesem Process verflüchtigt sich alles Osmium in Folge der Oxydation; auch das Ruthenium wird als Oxyd grösstentheils mit fortgerissen, und es bleibt hauptsächlich Rhodium und Iridium zurück. Dieser Rückstand wird mit Kalihydrat geschmolzen, um alles Ruthenium zu entfernen; nach dem Auswaschen wird die unlösliche Masse mit dem vierfachen Gewicht Salpeter zusammengeschmolzen, um noch Osmium abzuscheiden; der Rückstand wird darauf mit Königswasser digerirt, um Iridium zu lösen, und der hierbei nicht gelöste Theil wird nach dem Trocknen in der oben angegebenen Weise mit Chlornatrium und Chlor in der Glühhitze behandelt, um Natrium-Rhodiumchlorid darzustellen.

Das Rhodium wird meistens als ein graues metallisches Pulver erhalten, es ist sehr strengflüssig und nicht schweissbar; auf der Kohle im Sauerstoffgasgebläse wird es cohärent und silberweiss, ohne zu schmelzen; im Gebläseofen ist es nicht schmelzbar; nach Faraday und Stodartt ist es im Essenfeuer unvollkommen schmelzbar (vielleicht durch Bildung von Silicaten?); nach Cloud schmilzt es vor dem Knallgasgebläse zu einem stahlgrauen harten und spröden, leicht pulverisirbaren Korn; das specif. Gewicht des Metalls ist nach Wollaston = 11,0; nach Cloud 11,2.

Wollaston erhielt das Rhodium in zusammenhängendem Zustande durch Erhitzen seiner Arsen- oder Schwefelverbindungen in offenen Gefässen. Clarke erhielt es als ein silberfarbenes dehnbares Metallkorn, indem er ein Gemenge von Rhodiumoxyd und Rhodiumchlorid vor dem Knallgasgebläse erhitzte, wobei sich die Flamme grünlich färbte.

Das Rhodium oxydirt sich beim schwachen Erhitzen an der Luft, es ist nach dem Glühen für sich in Säuren unlöslich, auch in Königswasser; es wird durch Schmelzen mit reinem Alkali oder mit Salpeter nicht gelöst, und wird dadurch auch nicht in Säuren löslich; Legirungen von Rhodium mit hinreichend Platin, Blei, Kupfer oder Wismuth lösen sich vollständig in Königswasser.

Beim Schmelzen von Rhodium mit saurem schwefelsaurem Kali bildet sich unter Entwickelung von schwefliger Säure ein in Wasser

lösliches Doppelsalz; auch durch Glühen von Rhodium mit Chlorkalium oder Chlornatrium in Chlorgas bildet sich eine lösliche Verbindung.

Wegen seiner Härte und Unveränderlichkeit schlug Wollaston vor, das Rhodium bei Verfertigung metallischer Schreibfedern zu benutzen; die beiden Lamellen der Feder von Silber oder Electrum (s. d. Art. Bd. II, S. 812) werden mit der schmalen Seitenkante zusammengelegt und so weit zusammengelöthet, dass nur die Länge der Spalte frei bleibt; nach dem Zuspitzen der Feder wird auf die Spitze jeder Lamelle ein Köpfchen von Rhodium gesetzt, welches eine schnelle Abnutzung derselben verhindert. *Fe.*

Rhodium, Bestimmung und Trennung von anderen Metallen. Die Eigenschaften des Rhodiums und seiner verschiedenen Verbindungen sind zum Theil in den betreffenden Artikeln ausführlich besprochen.

Das für sich in Säuren unlösliche Rhodiummetall kann durch Legiren mit anderen Metallen, Blei, Kupfer, Platin und Wismuth (s. Rhodiumlegirungen) löslich werden; unter Umständen verhindert es jedoch die vollständige Lösung mit ihm legirter Metalle. Metallisches Rhodium, wie unlösliche Rhodiumverbindungen könnnen durch Verwandlung in Natrium- oder Kaliumrhodiumsesquichlorid oder durch Bildung von schwefelsaurem Alkali-Rhodiumsesquioxyd löslich gemacht werden. Zur Bildung der Chlor-Doppelverbindung wird das Rhodiummetall oder die Rhodiumverbindung mit Chlornatrium gemengt, und im Chlorgasstrom bis zum Glühen erhitzt; die darauf mit Wasser behandelte Masse enthält Kalium- oder Natrium-Rhodiumsesquichlorid gelöst. — Zum Aufschliessen durch saures schwefelsaures Kali wird die Rhodiumverbindung mit dem Salze in einem gut bedeckten Platintiegel (damit der Ueberschuss an Schwefelsäure nicht zu rasch verdampft) längere Zeit geglüht, und bis zum Schmelzen erhitzt; die geschmolzene Masse ist in der Hitze dunkelroth, beim Erkalten wird sie gelb, und auch die wässerige Lösung ist gelb; mit Salzsäure gekocht, wird sie aber roth, indem sich Rhodiumchlorid bildet. Durch Glühen mit Chlor ist ein vollständiges Aufschliessen viel eher möglich, als durch Schmelzen mit saurem Alkalisulphat; hier bleibt auch nach oft wiederholtem Schmelzen unaufgeschlossenes Rhodium im Rückstand.

Durch Schmelzen mit Kalihydrat und Salpeter wird das Rhodium für sich wie in Verbindungen in kaffeebraunes Rhodiumoxyd verwandelt, welches sich weder in Säuren, selbst nicht in Königswasser, noch in Alkalien löst, auch durch Behandlung mit Kalilauge nicht in Säure löslich wird. Nur bei Gegenwart von Iridium löst sich das Rhodium nach dem Schmelzen mit Kali und Salpeter vollständig oder grösstentheils in Königswasser (Claus).

Die früheren Angaben über die Reactionen der Rhodiumverbindungen sind deshalb nicht sicher, weil wahrscheinlich zum Theil unreine Präparate zu den Versuchen genommen waren. Claus hat in neuester Zeit die Reactionen des reinen Ammonium- und Natrium-Rhodiumsesquichlorids angegeben.

Nach den früheren Angaben verhalten sich manche Reagentien nicht ganz gleich gegen Rhodiumsesquioxyd und gegen Rhodiumsesquichlorid, vielleicht sind die Differenzen nur Folge davon, dass die eine oder die andere Metalllösung nicht rein war. Schwefelwasserstoffgas bringt

in Lösungen von Rhodiumchloridsalzen oder von Rhodiumoxydsalzen erst nach längerem Einleiten eine Trübung hervor (Claus), der Niederschlag ist braun, die Flüssigkeit bleibt aber auch noch stark gefärbt.

Wird die Lösung von Rhodiumchloridsalz mit dem doppelten Volum Schwefelwasserstoffgas gemischt, so färbt die Flüssigkeit sich bräunlichgelb, aber erst bei längerem Stehen bildet sich etwas Niederschlag; beim Erhitzen der Flüssigkeit fällt sogleich das meiste Rhodium als schwarzes Rhodiumsesquisulfid nieder (Claus). Der Niederschlag ist löslich in Salzsäure (Fischer).

Schwefelammonium, welches etwas gelb ist, entfärbt zuerst die Rhodiumlösung, darauf wird sie gelb und trübe, und nach einiger Zeit, schneller beim Erhitzen als in der Kälte, fällt braunes Schwefelrhodium nieder (Claus). Es ist unlöslich in überschüssigem Schwefelammonium.

Durch reine Kalilauge sollen die Rhodiumsesquioxydsalze erst beim Erhitzen gefällt werden, das Rhodiumsesquichlorid dagegen schon in der Kälte. Wird eine concentrirte Lösung von Rhodiumsesquichloridsalz mit sehr wenig Kalilösung versetzt, so bildet sich erst nach einiger Zeit ein Niederschlag, dieser ist krystallinisch und kirschroth; er enthält ein Gemenge von Sesquioxydhydrat mit Kalium-Rhodiumsesquichlorid. Bei längerem Stehen oder durch Erhitzen wird die Lösung gelb, und es scheidet sich dann gelbes Sesquioxydhydrat ab; ein Theil des Oxyds bleibt in der Flüssigkeit gelöst.

Wird die Lösung von Rhodiumchlorid sogleich mit überschüssiger Kalilösung gemischt, so wird die rothe Flüssigkeit ohne Bildung eines Niederschlags nach und nach gelb; es scheidet sich aber selbst beim Erhitzen kein Oxyd aus. Mit Chlorgas behandelt, giebt diese alkalische Lösung einen schwarzgrünen Niederschlag von einem Hyperoxyd, welches sich beim Erhitzen in Salzsäure unter Chlorentwickelung löst.

Wird die alkalische Lösung des Rhodiumchloridsalzes mit Alkohol versetzt, so scheidet sich schon bei gewöhnlicher Temperatur ein schwarzer pulveriger Niederschlag ab, wahrscheinlich metallisches Rhodium. Die Bildung dieses schwarzen Niederschlags aus der alkalischen Lösung bei gewöhnlicher Temperatur ist besonders charakteristisch für das Rhodium gegenüber den anderen Platinmetallen.

Die kohlensauren fixen Alkalien fällen die Lösungen der Rhodiumverbindungen nach einiger Zeit, schneller in der Wärme, gelblich.

Ammoniak verhält sich gegen Rhodiumsesquichlorid wie gegen die Sesquioxydsalze. Die Lösung von Rhodiumchloridsalz wird durch Ammoniak erst nach einiger Zeit gefällt, es scheidet sich ein gelber Niederschlag aus, den Berzelius als Rhodiumsesquioxyd-Ammoniak bezeichnet; nach Claus ist es Rhodiumsesquioxydhydrat, gemengt mit wenig Sesquichlorid-Ammoniak. Die von dem Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit ist gelb, und enthält Rhodiumsesquichlorid-Ammoniak, oder vielleicht die entsprechende Sauerstoffverbindung (s. Rhodiumbasen).

Wird eine verdünnte Lösung von Ammonium-Rhodiumsesquichlorid mit überschüssigem Ammoniak versetzt, so scheidet sich nur wenig Sesquioxydhydrat ab; das Rhodium bleibt dann fast vollständig als Rhodiumsesquichlorid-Ammoniak in Lösung. Diese ammoniakalische Lösung wird durch Alkohol weder in der Kälte noch beim Erhitzen reducirt.

Kohlensaures Ammoniak fällt die Rhodiumlösungen erst nach längerer Zeit.

Borsaures Natron fällt die Rhodiumverbindungen in der Kälte nach längerer Zeit, beim Erhitzen sogleich; das Rhodium wird auf diese Weise vollständig gefällt, und löst sich nicht in überschüssigem Fällungsmittel; Borax giebt daher das beste Fällungsmittel für Rhodiumverbindungen ab.

Phosphorsaures Natron verhält sich wie Borax.

Jodkalium färbt die rothe Lösung der Rhodiumsesquichloridverbindungen zuerst gelb, so dass die Farbe der Flüssigkeit zuerst schwächer wird; allmälig färbt sie sich aber dunkel, und nach 24stündigem Stehen scheidet sich schwarzbraunes Rhodiumsesquijodid ab; beim Erhitzen bildet sich dieser Niederschlag sogleich.

Rhodankalium färbt die rothe Lösung des Sesquichloridsalzes saffrangelb, ohne dass selbst beim Sieden eine weitere Veränderung sich zeigt.

Ameisensaures Natron entfärbt die Lösungen zuerst, und beim Erhitzen scheidet sich metallisches Rhodium ab.

Kohlensaurer Baryt fällt die Sesquioxydsalze schon in der Kälte vollständig, das Rhodiumsesquichlorid aber erst beim Kochen.

Wird die geschmolzene Masse von saurem schwefelsaurem Kali mit Rhodiumsesquioxyd durch Kochen mit Salzsäure gelöst, so fällt kohlensaurer Baryt das Sesquioxyd auch nach längerem Erhitzen nicht vollständig, und das Filtrat bleibt daher von gelöstem Rhodiumsesquichlorid roth.

Essigsaures Bleioxyd, salpetersaures Quecksilberoxydul und salpetersaures Silberoxyd fällen die Lösungen der Rhodiumsesquichloriddoppelsalze schön roth; der Niederschlag ist eine Doppelverbindung von Rhodiumsesquichlorid mit Bleichlorid, Queksilberchlorür oder Silberchlorid.

Schwefelsaures Eisenoxydul färbt die Rhodiumlösungen gelb, ohne selbst beim Erhitzen das Metall zu reduciren.

Zinnchlorür färbt die rothen Rhodiumoxydsalzlösungen dunkelbraun, ohne sie zu fällen (H. Rose); nach Fischer sollen die concentrirten Lösungen braungelb, die verdünnteren gelb gefällt werden.

Ferrocyankalium und Ferridcyankalium färben die Lösungen der Rhodiumsesquichloridsalze gelbbraun, aber erst nach einiger Zeit; beim Erhitzen wird die Flüssigkeit dunkel und grünbraun.

Gerbsäure bringt selbst beim Erwärmen keine Veränderung in den Lösungen der Rhodiumsesquichloridsalze hervor.

Zink fällt das Rhodium aus seinen Lösungen im metallischen Zustande als schwarzes Pulver.

Bei dem Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali giebt das Rhodium eine in der Hitze dunkelpurpurrothe, nach dem Erkalten hellgelbe Masse.

Durch Schmelzen mit Kalihydrat und Salpeter wird Rhodium in ein kaffeebraunes Oxyd verwandelt, welches sich weder in Säuren noch in Alkalien löst.

Mit Phosphorsalz vor dem Löthrohr giebt das Rhodium eine farblose Perle, in welcher Rhodium als weisses Metallskelett zu erkennen ist.

Die Unlöslichkeit des Rhodiums und seiner Oxyde in Säuren, so wie die rothe Farbe, welche viele Lösungen schon an und für sich zeigen, oder durch Kochen mit Salzsäure erhalten, dann das Verhalten der Lösung von Rhodiumsesquichlorid gegen Kali, und die Fällung von me-

tallischem Rhodium aus der alkalischen Lösung auf Zusatz von Alkohol in der Kälte, der gelbe Niederschlag durch Ammoniak, und der rothe durch Bleisalz, Silbersalz und Quecksilberoxydulsalz in der Lösung von Kalium- oder Natrium-Rhodiumsesquichlorid sind charakteristisch für die Rhodiumverbindungen; auch durch Unlöslichkeit des Natrium-Rhodiumchlorids in Alkohol unterscheidet sich dieses Metall von den meisten anderen Platinmetallen.

Die Reactionen der Rhodiumverbindungen erscheinen wesentlich modificirt, wenn gleichzeitig andere Platinmetalle neben dem Rhodium in Lösung sind, besonders zeigen die Alkalien bei Gegenwart von Iridium u. s. w. andere Reactionen, hinsichtlich der Löslichkeit wie in Betreff der Farbe des Niederschlags, als bei reinem Rhodium (Claus).

Das Rhodiummetall und seine Verbindungen enthalten nun leicht Iridium, Platin, Ruthenium, zuweilen Blei in geringer Menge.

Die Gegenwart des Iridiums wird leicht erkannt durch das Verhalten der Lösung des Sesquichlorids gegen Kali; bei reinem Rhodium wird auf Zusatz von Kali die Flüssigkeit wie der Niederschlag rein citrongelb; ist auch nur wenig Iridium vorhanden, so ist der Niederschlag grünlich, und die Flüssigkeit färbt sich grünlich, oder bei mehr Iridium blau.

Wird die Rhodiumlösung einige Zeit mit Salpetersäure gekocht, und dann mit einer concentrirten Lösung von Salmiak versetzt, so bildet sich bei Gegenwart von Iridium nach einiger Zeit ein schwarzer Niederschlag von Ammonium-Iridiumchlorid.

Wird eine Lösung von Rhodiumsesquichlorid mit Jodkalium versetzt, so färbt sich die Flüssigkeit nur bei Gegenwart von Platin braun, während die reine Rhodiumlösung ihre Farbe nicht verändert.

Ruthen ist wohl selten in der Rhodiumlösung enthalten; in diesem Fall scheidet sich nach Zusatz von Kali oder Ammoniak beim Erhitzen ein schmutzig grünlich-grauer Niederschlag ab, fast wie bei Iridium; die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit ist nach dem Absetzen desselben aber gelb, nicht grün oder blau wie bei Iridium.

Das Ruthenium lässt sich auch durch essigsaures Bleioxyd nachweisen; in dem unreinen Rhodium ist der Niederschlag nicht rosenroth, sondern schmutzig violett.

Das Blei lässt sich, wenn es den Rhodiumsesquichloridsalzen in geringer Menge beigemischt ist, nicht durch Schwefelsäure entdecken oder abscheiden; Jodkalium fällt es dagegen als gelbes Jodblei.

Wird eine Lösung von Rhodiumsalz mit einer gleichen Menge eines der anderen Platinmetalle gemengt, so zeigen diese Gemenge, nach Claus, folgende Reactionen:

1) Rhodium und Iridium. (Ammonium-Rhodiumsesquichlorid mit Kalium-Iridiumchlorid.) Kali giebt in der Lösung nach einiger Zeit einen hellgelben Niederschlag, der beim Erhitzen schmutzig graugrün wird, während die darüberstehende Flüssigkeit farblos wird. —

Ammoniak bewirkt dieselbe Reaction wie Kali; beim Erhitzen wird der Niederschlag grüngrau. Bei Zusatz von überschüssigem Ammoniak färbt sich die Flüssigkeit, durch Erhitzen wird sie farblos, ohne dass sich ein Niederschlag bildet.

Ferrocyankalium macht die Salzlösung zuerst farblos, sie wird aber später dunkelbraun und durch Erhitzen chromgrün.

Essigsaures Bleioxyd giebt einen dunkelgrauen, salpetersaures

Quecksilberoxydul einen gelblichrothen, und salpetersaures Silberoxyd einen hellgrauen ins Bräunliche gehenden Niederschlag.

2) Rhodium und Osmium (Ammonium-Rhodiumsesquichlorid mit Kalium-Osmiumchlorid). Kali fällt die Salzlösung sogleich gelb; durch Erhitzen der Flüssigkeit wird der Niederschlag schwarz (Osmiumoxyd).

Ammoniak giebt dieselbe Reaction wie Kali. Ueberschüssiges Ammoniak löst den Niederschlag, beim Erhitzen der klaren Flüssigkeit entsteht ein brauner Niederschlag.

Ferrocyankalium entfärbt die Salzlösung zuerst, später, namentlich beim Erhitzen, wird sie aber dunkelgrünlichblau.

Essigsaures Bleioxyd giebt den rothen Niederschlag wie bei reinem Rhodiumsalz; salpetersaures Quecksilberoxydul giebt dagegen eine braunrothe, und das Silbersalz eine olivengrüne Fällung.

Gerbsäure giebt bei längerem Kochen die blaue Osmiumreaction.

3) Rhodium und Palladium. (Ammonium-Rhodiumsesquichlorid mit Palladiumchlorür.) Bei Zusatz von Kali färbt sich die Salzlösung zuerst roth dann gelb, und beim Erhitzen entsteht ein dunkel fleischfarbener Niederschlag.

Ammoniak giebt einen hellrothen Niederschlag, während das Filtrat farblos ist, da hier das Rhodium mit dem Palladium gefällt wird.

Essigsaures Bleioxyd giebt einen gelblichen, oder bei Ueberschuss von Bleisalz einen rothen Niederschlag; salpetersaures Quecksilberoxydul bringt eine schwarzgraue, salpetersaures Silberoxyd eine fleischfarbene Fällung hervor.

Auf Zusatz von Ferrocyankalium wird die Salzlösung zuerst farblos, darauf aber bald chromgrün, und später bildet sich ein Coagulum.

4) Rhodium und Platin (Ammonium-Rhodiumsesquichlorid und Platinchlorid). Kali giebt einen Niederschlag von Kalium-Platinchlorid, der sich in einem Ueberschuss von Kali wieder löst; diese alkalische Lösung scheidet auf Zusatz von Alkohol schon bei gewöhnlicher Temperatur ein schwarzes metallisches Pulver ab.

Ammoniak zeigt eine ähnliche Reaction wie Kali; ein Ueberschuss des Alkalis löst auch den zuerst entstandenen Niederschlag; beim Erhitzen scheidet sich dann ein gelber Niederschlag aus. Durch Zusatz von Alkohol findet in der ammoniakalischen Lösung keine Reduction statt.

Essigsaures Bleioxyd und salpetersaures Quecksilberoxydul geben eine rothgelbe Fällung; auf Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd entsteht ein isabellfarbener Niederschlag.

Ferrocyankalium entfärbt die Lösung; beim Erhitzen wird sie dunkelgrün.

5) Rhodium und Ruthenium (Ammonium-Rhodiumsesquichlorid und Kalium-Rutheniumsesquichlorid). Bei Zusatz von wenig Kali entsteht nur ein schwacher Niederschlag, während die Flüssigkeit mehr roth wird; beim Erhitzen bildet sich ein gelbgrüner Niederschlag, während das Filtrat gelb ist. Bei Ueberschuss an Kali wird die Flüssigkeit grün, ohne dass sich ein Niederschlag bildet; beim Erhitzen scheidet sich ein dunkelgraues Oxyd aus, während die Flüssigkeit auch noch grün bleibt.

Ammoniak macht die röthlichgelbe Flüssigkeit nach einiger Zeit

grünlich gelb; es bildet sich wenig eines grüngelben Niederschlags, der sich beim Erhitzen mit grüner Farbe löst. Ueberschüssiges Ammoniak macht die Salzlösung hellgelb, die Flüssigkeit wird beim Erhitzen grün, und nach einiger Zeit scheiden sich dann einige Flocken eines schmutzig gefärbten Oxyds aus.

Essigsaures Bleioxyd fällt aus der Lösung einen schmutzig violetten Niederschlag, der durch Ammoniak nicht verändert wird.

Salpetersaures Quecksilberoxydul giebt einen hell ziegelrothen Niederschlag, der durch Ammoniak schwarz wird.

Salpetersaures Silberoxyd giebt einen fleischfarbenen in Ammoniak mit brauner Farbe löslichen Niederschlag.

Mit Rhodankalium wird die Lösung zuerst purpurroth, beim Erhitzen dunkelbraun und undurchsichtig.

Ferrocyankalium macht die Lösung schmutzig gelb; beim Erhitzen wird die Lösung roth, dann fast schwarz, und zuletzt grün.

Zur quantitativen Bestimmung des Rhodiums in seinen Verbindungen sind je nach den Eigenschaften derselben und nach der Natur der neben dem Rhodium sonst vorhandenen Stoffe sehr verschiedene Wege einzuschlagen.

Aus seinen löslichen Verbindungen kann das Rhodium abgeschieden und der Menge nach bestimmt werden, indem man die Lösung mit kohlensaurem Natron versetzt, eindampft, die trockene Masse glüht, darauf zuerst mit Wasser, dann mit Salzsäure und zuletzt wieder mit Wasser auswäscht, und den Rückstand nach dem Trocknen in einem Porzellantiegel in Wasserstoffgas reducirt.

Unlösliche Rhodiumverbindungen können zuerst durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali aufgeschlossen und in Lösung dann mit kohlensaurem Alkali zersetzt werden, oder besser durch Glühen mit Chlornatrium in Chlorgas, wie oben angegeben ist.

Das Rhodium kommt nur in den Platinerzen vor und ist hier von den darin enthaltenen Metallen, besonders von Platin, Iridium, Ruthenium, Osmium, Palladium von Eisen und Kupfer zu trennen.

Zur Bestimmung des Rhodiums in dem Platinerz wird, nach Berzelius, die Lösung desselben in Königswasser zur Trockne eingedampft, in Wasser gelöst, und nach Zusatz des doppelten Volums Alkohol von 0,833 mit einer concentrirten Lösung von Chlorkalium gefällt; der Niederschlag enthält nach dem Auswaschen mit Alkohol ausser Platin und Iridium auch etwas Rhodium, die Hauptmasse des letzteren ist aber in dem Filtrat.

Der Niederschlag wird nach dem Glühen in einem Porzellantiegel mit Wasser, dann mit Salzsäure und zuletzt wieder mit Wasser ausgewaschen; es bleibt metallisches Platin mit Iridiumoxyd und Rhodiumoxyd gemengt zurück, welches dann mit dem 5 bis 6fachen Gewicht saurem schwefelsauren Kali geschmolzen wird, so lange sich Rhodium löst. Beim Auswaschen der geschmolzenen Masse mit Wasser bleibt Platin mit Iridiumoxyd zurück; die Gewichtsabnahme gegen vorher giebt die Menge des Rhodiums.

Die weingeistige, vom Kalium-Platinchlorid abfiltrirte Flüssigkeit wird in einer verschliessbaren Flasche mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt; nach zwölfstündigem Stehen scheidet sich Schwefelmetall ab, und beim Eindampfen des Filtrats wird noch mehr davon erhalten.

Diese Schwefelmetalle werden in einem Platintiegel geröstet, und der Rückstand wird dann mit concentrirter Salzsäure behandelt, welches Kupfer und etwas Palladium löst, während Platin, mit etwas Iridium und Rhodium gemengt, zurückbleibt; durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali wird das Rhodium aus diesem Gemenge ausgezogen.

Die von dem Schwefelmetalle abfiltrirte Flüssigkeit enthält neben Eisen noch etwas Rhodium und Iridium und eine Spur Mangan; sie wird nach der Oxydation mit Salpetersäure durch Ammoniak gefällt, wobei aber nicht reines Eisenoxyd niederfällt, sondern zugleich etwas Rhodiumoxyd und Iridiumoxyd, aber in einem in Salzsäure löslichen Zustande; die grössere Menge der letzteren Oxyde bleibt in der ammoniakalischen Lösung.

Das unreine Eisenoxyd wird nach dem Glühen mit Salzsäure zuletzt in der Wärme behandelt, wobei alles Rhodium und Iridium zurückbleibt. Die ammoniakalische Lösung wird nach Zusatz von überschüssigem kohlensaurem Natron zur Trockne eingedampft und gelinde geglüht; nach dem Auswaschen der Masse mit Wasser und zuletzt mit Salzsäure bleiben die Oxyde von Rhodium und Iridium zurück, welche, wie die früher erhaltenen gleichen Rückstände, auch durch Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali getrennt werden.

Natürlich ist es zweckmässig, die verschiedenen Rhodium haltenden Rückstände alle auf einmal mit schmelzendem saurem schwefelsaurem Alkali zu behandeln; die Behandlung muss wiederholt werden, so lange sich noch Rhodium löst.

Döbereiner schlägt vor, die filtrirte Lösung der Platinerze in Königswasser mit sehr dünner Kalkmilch beinahe zu neutralisiren, dann mit einem grossen Ueberschuss von Kalkwasser im Dunkeln (um die Fällung von Platin zu verhindern) stehen zu lassen, rasch im Dunkeln abzufiltriren und mit Kalkwasser auszuwaschen. Der Rückstand enthält alles Rhodium; er wird feucht in Salzsäure gelöst, und aus der Lösung nach dem Neutralisiren mit kohlensaurem Natron durch Quecksilbercyanid das Palladium gefällt; das Filtrat wird mit Salmiak versetzt, zur Trockne eingedampft und mit Weingeist von 0,833 specif. Gewicht behandelt; hierbei bleiben die Doppelsalze von Ammonium-Rhodiumchlorid und -Iridiumchlorid ungelöst zurück, welche nach dem Glühen und Auswaschen mit Salzsäure, um die letzten Spuren Eisen zu entfernen, durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali getrennt werden.

Wie Claus angiebt, gelingt es nach der Methode von Berzelius nicht, das Rhodium rein abzuscheiden; er wählt dazu einen anderen Weg, wobei er hauptsächlich das Verhalten der Ammoniumdoppelsalze der Platinmetalle gegen Salmiaklösung benutzt, worin die Verbindungen von Rhodium und Palladium sich lösen, während die Doppelsalze der anderen Platinmetalle darin unlöslich sind. Die Methode von Claus lässt sich zur qualitativen und zur quantitativen Analyse anwenden, und im Wesentlichen überhaupt zur Trennung des Rhodiums von den übrigen Platinmetallen behufs seiner Reindarstellung.

Zu einer quantitativen Analyse werden 10 Gramm Platinerz in Königswasser gelöst; die filtrirte Flüssigkeit wird im Wasserbad eingedampft, und zuletzt bei 140° bis 150° C. erhitzt, um das Iridiumchlorid in Sesquichlorid zu verwandeln. Die trockene Masse wird nach Zusatz von etwas Salzsäure in Wasser gelöst, dann mit concentrirter Salmiak-

lösung gefällt und der Niederschlag mit einer verdünnten Lösung von Salmiak ausgewaschen. Die abfiltrirten Flüssigkeiten, welche von den Platinmetallen noch Rhodium, Iridium, Palladium und Ruthenium enthalten, werden mit Chlorgas behandelt, bis sich wieder die braunrothe Farbe des Iridiumchlorids zeigt, worauf man im Wasserbade eindampft, und zuletzt bei gelinder Wärme austrocknet; die getrocknete, zu Pulver zerriebene Masse wird mit Alkohol von 80 Proc. ausgewaschen, um alles Eisen und Kupfer zu entfernen. Der in Alkohol unlösliche Rückstand, welcher nur Rhodium, Iridium, Palladium und Ruthenium enthält, von letzterem aber eine so geringe Spur, dass es nicht quantitativ bestimmt werden kann, wird mit einer verdünnten Lösung von Chlorammonium ausgewaschen, bis das Waschwasser farblos abfliesst; die Rhodium- und Palladiumverbindung sind in der Salmiaklösung gelöst; man dampft die Flüssigkeit zur Trockne ab, und erhitzt die trockene Salzmasse, in Filtrirpapier eingewickelt, in einem Platintiegel, bis fast aller Salmiak verdampft ist; darauf glüht man schwach, und erhitzt den Metallrückstand im Wasserstoffstrom zur vollständigen Reduction. Dieser Rückstand ist nun Palladium und Rhodium; um beide Metalle zu trennen, werden sie mit Königswasser behandelt, welches alles Palladium und eine geringe Menge Rhodium löst; die Lösung wird zur Entfernung der überschüssigen Säure abgedampft, dann in Wasser gelöst und nach Zusatz von einem Tropfen kaustischen Natrons mit Quecksilbercyanid gefällt, der Niederschlag von Cyanpalladium wird getrocknet und nach dem Glühen in Wasserstoffgas reducirt; es bleibt alles Palladium metallisch zurück; das Gewicht desselben, abgezogen von dem Gesammtgewicht des zuvor erhaltenen Palladium-Rhodiums, giebt mittelbar das Gewicht des Rhodiums.

Um das Rhodium aus dem in Königswasser unlöslichen Theil der Platinerze zu erhalten, ist, nach Claus, das Aufschliessen mit saurem schwefelsaurem Kali, wie Berzelius es vorschreibt, ungeeignet, weil selbst nach mehr als 10mal wiederholtem Schmelzen noch unaufgeschlossenes Metall zurückbleibt; Claus zieht das Löslichmachen durch Behandeln mit Chlornatrium und Chlor vor; er glüht 10 Gramm des unlöslichen Platinerzes, mit Chlornatrium gemengt, in einem Strom von Chlorgas; die Masse wird darauf mit Wasser abgewaschen, und nochmals mit Chlornatrium und Chlor behandelt; nach dreimaligem Schmelzen löst sich nichts mehr. Die wässerige Lösung hält neben Eisen Kupfer und überschüssigem Chlornatrium die Verbindungen der Platinmetalle. Die Flüssigkeit wird zuerst mit Chlorgas behandelt, um alles Iridium in Chlorid zu verwandeln, wenn noch ein Theil als Sesquichlorid vorhanden ist; sie wird dann mit einer concentrirten Salmiaklösung gefällt, der Niederschlag abfiltrirt und mit verdünnter Salmiaklösung vollständig ausgewaschen; die Lösung enthält nun alles Palladium und Rhodium, welche beiden Metalle durch Erhitzen und Glühen in Wasserstoff reducirt werden können, wie oben angegeben. Oder man reducirt die Metalle aus der Salmiak haltenden Lösung durch Fällen mit ameisensaurem Natron; die reducirten Metalle werden nach dem Wägen durch Behandeln mit Königswasser und Cyanquecksilber, wie oben angegeben, getrennt.

Es ist klar, dass wenn es sich nur um qualitative Auffindung des Rhodiums oder um seine Darstellung handelt, die angegebene Methode vereinfacht werden kann.

Es sind dann endlich noch Methoden angegeben, um das Rhodium vom Eisen oder vom Kupfer zu scheiden, wenn nur eines der Metalle vorhanden ist.

Um es von Eisen allein zu trennen, kann man die Verbindung nach dem Aufschliessen durch schmelzendes saures schwefelsaures Kali mit Salzsäure kochen, und in der Kälte mit kohlensaurem Baryt behandeln, wobei nur das Eisen niederfällt.

Beide Metalle können auch auf umständlicherem Wege nach dem oben von Berzelius angegebenen Verfahren getrennt werden, indem man das Rhodium aus der sauren Lösung mit Schwefelwasserstoff theilweise ausfällt, aus dem Filtrat mit Ammoniak unreines Eisenoxyd fällt, und den Niederschlag zuerst mit Wasserstoff reducirt, dann die beiden Metalle durch Säuren trennt. Endlich muss aus dem ammoniakalischen Filtrat durch Eindampfen mit kohlensaurem Natron und Erhitzen, und dann durch Reduction des beim Auswaschen bleibenden Rückstandes der letzte Antheil Rhodium abgeschieden werden.

Von Kupfer allein lässt sich das Rhodium in Lösung trennen, wenn die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff gesättigt 12 Stunden an einem warmen Ort stehen bleibt; es fällt alles Kupfer und ein Theil des Rhodiums als Schwefelmetall nieder. Beim Erwärmen und Abdampfen des Filtrats scheidet sich noch mehr Schwefelmetall ab. Die Niederschläge werden nach dem Trockenen in einem Platintiegel geröstet, und dann mit Salzsäure behandelt, welche alles Kupferoxyd auszieht, das Rhodium aber zurücklässt.

Die von den Schwefelmetallen abfiltrirte Flüssigkeit enthält noch Rhodium, sie wird mit kohlensaurem Natron abgedampft, und der Rückstand nach dem Erhitzen und Auswaschen in Wasserstoff reducirt.

Fe.

Rhodiumbasen[1]. Eine die Elemente des Rhodiumsesquioxyds und des Ammoniaks enthaltende basische Verbindung entsteht bei Behandlung des Ammonium-Rhodiumsesquichlorids mit Ammoniak, wie Berzelius schon früher angegeben hatte, ohne die Natur der Verbindung zu erkennen. Claus hat zuerst die Base als solche erkannt, sie auch isolirt, ihre Verbindungen untersucht, und die Zusammensetzung derselben nachgewiesen. Fremy führt an, dass die Rhodiumsesquioxydsalze bei der Behandlung mit Ammoniak krystallinische Salze geben, welche Rhodiumsesquioxyd und Ammoniak enthalten, er theilt aber keine näheren Untersuchungen mit, so dass alle näheren Angaben über diese Körper allein von Claus herrühren.

Die Zusammensetzung der Rhodiumoxydbase in ihren Verbindungen ist $Rh_2O_3 + 5H_3N$, im freien Zustande ist sie nicht auf ihre Zusammensetzung untersucht. Diese Base unterscheidet sich von den Metallamiden nach Claus wesentlich, indem sie sich nicht als ein Ammoniak ansehen lässt, in welchem Wasserstoff durch Metall vertreten ist. Sie lässt sich aber analog dem Ammon-Palladammonium (s. d. Bd. S. 11) als ein Ammon-Rhodammoniumoxyd betrachten; d. i. als ein Ammoniumoxyd, in welchem ein Theil des Wasserstoffs

[1] Bulletin de l'acad. de St. Petersb. Cl. phys.-math. 1855, T. XIII, p. 97. — Pharm. Centralbl. 1854. S. 792. — Claus, Beiträge zur Chemie der Platinmetalle, Dorpat 1854.

des Ammoniaks theils durch Ammonium, theils durch Rhodium vertreten ist; die Formel dieser Verbindung wäre dann $\left.\begin{matrix} 2(H_4N) \\ Rh_2 \\ H_8 \end{matrix}\right\} N_3, O_3$.

Wollte man Brüche zulassen, so könnte man die Formel durch 3 theilen. Nach der angeführten Formel kämen auf N_5, Rh_2 und O_3 freilich 16 Aeq. Wasserstoff, und nicht 15 Aeq., wie Claus angiebt; bei den von ihm angestellten Analysen wurden die Körper in einem Strom von Wasserstoff erhitzt und zersetzt, und so das Ammoniak, aber nicht der Wasserstoff selbst bestimmt; die bei der Untersuchung von diesem Chemiker gefundenen Zahlen können also nicht gegen die etwas wasserstoffreichere Formel sprechen.

Uebrigens kann man das Rhodiumsesquioxyd-Ammoniak auch als eine Doppelverbindung eines Rhodammoniumoxyds: $\left\{\begin{matrix} H_7 \\ Rh_2 \end{matrix}\right\} N_3, O$ mit 2 Aeq. Ammoniumoxyd $2(H_4NO)$ ansehen; die Rhodiumsesquioxyd-Ammoniumsalze sind dann Doppelverbindungen von Rhodammoniumoxydsalz mit Ammoniumoxydsalz; das Chlorid ist z. B. dann $\left\{\begin{matrix} H_7 \\ Rh_2 \end{matrix}\right\} N_3, Cl$ $+ 2(H_4NCl)$: das salpetersaure Salz ist $= \left\{\begin{matrix} H_7 \\ Rh_2 \end{matrix}\right\} N_3, O.NO_5 + 2(H_4NO.NO_5)$.

Diese letztere Formel, wie die von Claus, sind wenig wahrscheinlich, weil sich darnach nicht die Thatsache erklärt, dass selbst erwärmte Kalilauge aus diesen Verbindungen kein Ammoniak entwickelt; die Annahme eines Ammon-Rhodammoniums bedingt freilich eine sehr zusammengesetzte Formel, und es ist zu wünschen, dass es gelinge, eine einfachere Zusammensetzung nachzuweisen.

Nach Claus entspricht die Verbindung dem Rhodiumsesquioxydhydrat $Rh_2O_3 + 5HO$, in welchem das Wasser durch Ammoniak ersetzt ist; man kann aber doch nicht wohl das Ammoniak hier als das Wasser substituirend ansehen; eine solche Annahme würde überdies keine Erklärung abgeben für das Verhalten der Verbindung gegen Alkalien.

Eine der Sauerstoffbase entsprechende Verbindung von Rhodiumsesquichlorid mit Ammoniak wird erhalten, wenn Ammonium-Rhodiumsesquichlorid in verdünnter Lösung mit überschüssigem Ammoniak zersetzt wird; durch Abdampfen des Filtrats zur Trockne, Abwaschen mit wenig Wasser und Auflösen in reichlichem Wasser wird das Chlorid der Base in Lösung erhalten; wird diese Lösung mit frisch gefälltem Silberoxyd digerirt, so bildet sich Chlorsilber, und das Filtrat enthält nun gelöstes Rhodiumsesquioxyd-Ammoniak ($Rh_2O_3 + 5H_3N$). Die Flüssigkeit ist hellgelb, sie riecht nicht wie Ammoniak, sondern zeigt einen schwachen Geruch, ähnlich dem der Kalilauge; sie schmeckt herbe und alkalisch und reagirt stark basisch. Beim Abdampfen bleibt die Base vom Ansehen einer gelblichen Salzmasse zurück.

Das Rhodiumsesquioxyd-Ammoniak verbindet sich direct mit den Sauerstoffsäuren, so wie auch mit Chlorwasserstoff; es neutralisirt die Säuren vollständig und bildet krystallisirbare Salze; diese sind meist schwerlöslich; mit Kalilauge erwärmt, lösen sie sich ohne Ammoniak zu entwickeln; für sich erhitzt, werden sie zersetzt, es bilden sich Ammoniakverbindungen und Stickstoff, und metallisches Rhodium bleibt zurück.

Rhodiumsesquichlorid-Ammoniak: $Rh_2Cl_3 + 5 H_3N$ oder $\left.\begin{matrix} 2(H_4N) \\ Rh_2 \\ H_8 \end{matrix}\right\} N_3, Cl_3$. Diese Verbindung, welche zur Darstellung der Sauerstoffbase und ihrer Salze dient, wird aus dem Ammonium-Rhodiumsesquichlorid dargestellt, indem man eine verdünnte Lösung desselben mit überschüssigem Ammoniak versetzt und das Filtrat abdampft; es bleibt eine schwach röthlichgelbe Salzmasse zurück; diese wird mit wenig Wasser ausgewaschen, um den Salmiak zu entfernen; es bleibt das Rhodiumsesquichlorid-Ammoniak aber nicht ganz rein zurück. Um es zu reinigen, wird es in verdünntem siedendem Aetzammoniak gelöst und das Filtrat im Wasserbade zur Krystallisation verdampft.

Das Rhodiumchlorid-Ammoniak lässt sich auch durch Erhitzen von Chlorammonium mit der Lösung von Rhodiumsesquioxyd-Ammoniak darstellen, es entweicht hier Ammoniak, und in dem Rückstand ist das Chlorid der Ammoniakbase.

Das Rhodiumsesquichlorid-Ammoniak krystallisirt in kleinen gelben durchsichtigen triklinometrischen Prismen, oder es bildet ein gelbes krystallinisches Pulver. Es ist schwer löslich in Wasser, und unlöslich in Alkohol. Durch Erwärmen mit gelöstem Kali oder Ammoniak wird es nicht zersetzt; durch Digeriren mit frisch gefälltem Silberoxyd wird es zerlegt, es bildet sich Rhodiumsesquioxyd-Ammoniak. Sauerstoffsäuren zerlegen es langsam und unvollständig; wird es mit Schwefelsäure, welche mit ihrem gleichen Gewicht Wasser verdünnt ist, erhitzt, so entweicht Salzsäure, aber im Rückstand ist neben schwefelsaurem Salz noch immer Rhodiumsesquichlorid-Ammoniak.

Beim Erhitzen für sich zerfällt das Salz in Ammoniak, Chlorammonium und Stickstoff, welche entweichen, während metallisches Rhodium zurückbleibt.

Kohlensaures Rhodiumsesquioxyd-Ammoniak: $(Rh_2O_3 . + 5 H_3N) . 3 CO_2 + 3 HO$ oder $\left.\begin{matrix} 2(H_4N) \\ Rh_2 \\ H_8 \end{matrix}\right\} N_3, O_3 . 3 CO_2 + 3 HO$. Die wässerige Lösung der freien Base absorbirt in einer Atmosphäre von Kohlensäure dieses Gas, und beim Abdampfen der Flüssigkeit im Wasserbade bleibt das kohlensaure Salz als weisse Salzmasse zurück. Es ist luftbeständig, löst sich leicht in Wasser, ist aber unlöslich in Alkohol; die wässerige Lösung reagirt auf Lackmus stark basisch, schmekt aber schwach salzig, nicht alkalisch. Für sich über 100° C. erhitzt, wird das Salz zersetzt unter Entwickelung von Ammoniak.

Salpetersaures Rhodiumsesquioxyd-Ammoniak: $(Rh_2O_3, + 5 H_3N) . 3 NO_5$ oder $\left.\begin{matrix} 2(H_4N) \\ Rh_2 \\ H_8 \end{matrix}\right\} N_3, O_3 . 3 NO_5$. Die mit Salpetersäure neutralisirte Lösung der Base hinterlässt beim Abdampfen im Wasserbade das Salz wasserfrei. Es ist fast rein weiss, nur schwach gelblich; es ist leicht löslich in Wasser, aber nicht in Alkohol; die wässerige Lösung ist neutral und schmeckt schwach salzig. Das Salz lässt sich auf 160° C. erhitzen, ohne zersetzt zu werden.

Schwefelsaures Rhodiumsesquioxyd-Ammoniak: $(Rh_2O_3, + 5H_3N).3SO_3 + 3HO$ oder $\left\{\begin{matrix} 2(H_4N) \\ Rh_2 \\ H_8 \end{matrix}\right\} N_3, O_3 . 3SO_3 + 3HO$. Das Salz wird direct dargestellt. Die Zerlegung des Rhodiumsesquichlorid-Ammoniaks mit Schwefelsäure ist immer unvollständig. Es krystallisirt in gelblich weissen prismatischen Krystallen, ist in Wasser löslich; bei 180⁰C. wird es noch nicht zersetzt.

Das oxalsaure Rhodiumsesquioxyd-Ammoniak kann krystallisirt erhalten werden; das phosphorsaure Salz bleibt beim Eintrocknen der Lösung als gummiähnliche Masse zurück. *Fe.*

Rhodiumchloride.

Nach den früheren Untersuchungen dieser Verbindungen, besonders von Berzelius, giebt es zwei Chloride, das Rhodiumchlorür, $Rh Cl$, und das Rhodiumsesquichlorid, $Rh_2 Cl_3$; nach Claus existirt von diesen beiden vielleicht nur die letztere Verbindung, wenigstens bildet sich nach seinen Versuchen diese Verbindung allein bei directer Einwirkung von Chlorgas auf metallisches Rhodium; die abweichenden Angaben von Berzelius über die Zusammensetzung des hier angeblich gebildeten Chlorürs sind, nach ihm, zum Theil durch eingemengtes Iridium bedingt, welches ein doppelt so grosses Atomgewicht hat als das Rhodium, daher weniger Chlor aufnimmt; zum Theil sind sie dadurch verursacht, dass leicht noch Metall dem Chlorid beigemischt bleibt.

Das Rhodium verbindet sich, in Chlorgas erhitzt, direct damit, namentlich wenn es mit Chlornatrium oder Chlorkalium gemengt ist; es löst sich nicht in Königswasser, ausser wenn es mit anderen Metallen legirt ist.

Rhodiumchlorür: $Rh Cl$.

Diese Verbindung ist von Berzelius und von Fellenberg dargestellt und untersucht; sie wird erhalten durch Erhitzen von Rhodiumsulfür in trockenem Chlorgas, so lange sich Chlorschwefel entwickelt; das Chlorür bleibt als schön rosenrothes Pulver zurück (Fellenberg).

Das Chlorür lässt sich, nach Berzelius, aus dem Chlorür-Chlorid $(2 Rh Cl + Rh_2 Cl_3)$ abscheiden, wenn man dieses zuerst mit kochendem reinem Alkali, und den braungrauen Rückstand dann mit Salzsäure behandelt; das Rhodiumchlorür bleibt als ein graurothes oder schmutzig violettes Pulver zurück, welches beim Glühen rosenroth wird (Berzelius).

Das Rhodiumchlorür ist in Wasser wie in Salzsäure und in Salpetersäure unlöslich; es wird selbst durch kochendes reines oder kohlensaures Alkali nicht verändert; für sich gelinde erhitzt, wird es nicht zersetzt, und auch bei längerem Erhitzen in Chlorgas soll es keine Veränderung erleiden; in Wasserstoffgas erhitzt, wird es zu weissem Rhodiummetall reducirt.

Nach Claus ist dieses Chlorür unreines Rhodiumsesquichlorid, und hiermit stimmen im Wesentlichen auch alle Eigenschaften überein.

Rhodiumchlorür-Sesquichlorid, Rhodiumchlorür-Sesquichlorür, Fünfviertel-Chlorrhodium: $Rh_4 Cl_5 = 2 Rh Cl + Rh_2 Cl_3$. Wenn fein vertheiltes metallisches Rhodium, wie

man es aus den Doppelchloriden des Metalls mit Alkalimetallen mittelst Wasserstoffgas erhält, in einem Strom von Chlorgas gelinde geglüht wird, so lange das Metall noch Chlor aufnimmt, so bildet sich, nach Berzelius, dieses Chlorür-Sesquichlorid von der angegebenen Zusammensetzung. Es ist rosenroth, unlöslich in Wasser; durch gelöstes reines Alkali wird es in der Kälte nicht verändert, beim Erhitzen damit bildet sich Oxydoxydulhydrat (Berzelius).

Nach Claus ist auch das sogenannte Chlorür-Sesquichlorid unreines Rhodiumsesquichlorid, dem vielleicht noch metallisches Rhodium beigemengt ist, oder das Metall enthielt Iridium, welches, wegen seines höheren Atomgewichts, bei gleichem Gewicht weniger Chlor aufnimmt. Das durch Einwirkung von Alkali entstehende Oxyduloxydhydrat ist dann auch nur unreines Oxydhydrat.

Rhodiumsesquichlorid: Rh_2Cl_3

Rhodiumchlorid, Rhodiumsesquichlorür, Anderthalb-Chlorrhodium. Dieses Chlorid lässt sich direct darstellen, (und bildet sich sogleich, ohne dass zuerst ein niedrigeres Chlorür entsteht Claus), wenn reines metallisches Rhodium in Chlorgas erhitzt wird. Man darf hierbei nur schwache Glühhitze einwirken lassen, und kann daher eine Glasröhre anwenden; die Verbindung erfolgt rasch unter Erglühen und unter starker Volumvermehrung des Metalls; die rosenrothe, meist noch etwas bräunliche Masse enthält neben dem Sesquichlorid noch etwas Metall eingemengt; wird sie zerrieben und nochmals mit Chlor behandelt, und wird diese Operation einige Mal wiederholt, so lange noch Chlor aufgenommen wird, so bildet sich reines Rhodiumsesquichlorid (Claus).

Das Rhodiumsesquichlorid wird, nach Berzelius, aus seiner Verbindung mit Chlorkalium dargestellt, indem man die Lösung des Doppelsalzes mit nicht überschüssiger Kieselfluorwasserstoffsäure fällt; die von dem Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit wird zur Trockne abgedampft, der Rückstand nochmals in wenig Wasser gelöst und filtrirt, um noch etwas Fluorsiliciumkalium abzuscheiden; das Filtrat wird dann mit Salzsäure versetzt und zur Trockne eingedampft, um alles Fluorsilicium zu verjagen.

Die Eigenschaften des Rhodiumsesquichlorids werden von Berzelius und von Claus so abweichend angegeben, dass Beide ganz verschiedene Substanzen gehabt haben müssen. Berzelius beschreibt das von ihm dargestellte Sesquichlorid als eine schwarzbraune, in Wasser und Weingeist leicht lösliche und an der Luft sogar zerfliessende Masse, welche sich in Salzsäure mit gelber Farbe löst; diese Lösung soll durch Abdampfen und Verjagen der freien Säure schön roth werden.

Nach Claus ist das reine von ihm dargestellte Rhodiumsesquichlorid ein rosenrothes Pulver, welches sich höchst indifferent verhält, es löst sich selbst in starken Säuren nicht wie in concentrirter Salzsäure oder in Königswasser. Ebenso indifferent zeigt es sich bei Einwirkung von Alkalien. Wird es mit kaustischem Kali gekocht, so quillt es erst nach längerer Zeit etwas auf und die alkalische Lösung färbt sich schwach gelblich; der unlösliche Rückstand, mit Wasser abgewaschen und dann mit Salzsäure gekocht, löst sich ein wenig darin auf mit rosenrother Farbe; der grössere Theil des Sesquichlorids bleibt aber ganz unverändert zurück.

Durch anhaltendes und starkes Glühen wird das Chlorid zersetzt, leichter in einer Atmosphäre von Wasserstoff als in Luft; aber auch in Wasserstoff erfolgt die Reduction langsam; es bleibt hier metallisches Rhodium zurück.

Das Rhodiumsesquichlorid lässt sich weder durch Behandlung mit Chlorgas noch mit Königswasser, oder mittelst chlorsauren Kalis und Salzsäure in ein höheres Chlorid verwandeln.

Das Rhodiumsesquichlorid verbindet sich mit den Chloriden verschiedener Metalle zu Doppelverbindungen; bis jetzt sind nur die Verbindungen mit den Chloriden von Ammonium, Kalium und Natrium näher untersucht, zuerst von Berzelius, dann von Claus; dieselben enthalten je nach der Darstellung auf 1 Aeq. Rhodiumsesquichlorid, 2 Aeq. oder 3 Aeq. des anderen Metallchlorids, ausserdem Krystallwasser. Die Verbindungen mit Kalium oder Natrium werden direct erhalten durch Glühen eines Gemenges von Rhodium mit Chlorkalium oder Chlornatrium im Chlorgas. Die Salze sind in Wasser löslich; die wässerigen Lösungen der Salze $3 R Cl + Rh_2 Cl_3$ (R = K oder Na oder $H_4 N$) zeigen eine dunkel himbeerrothe Farbe, etwas in das Violette gehend; bei längerem Stehen, schneller beim Erhitzen, verändert sich die Farbe, sie wird etwas bräunlich, und weniger schön roth; diese mehr bräunliche Farbe haben die Lösungen der Salze mit 2 Aeq. Chlornatrium, Chlorkalium oder Chlorammonium; es scheint daher hier eine Zersetzung des Salzes mit 3 Aeq. $R Cl$ stattzufinden, indem sich das Doppelsalz mit 2 Aeq. $R Cl$ bildet und freies $R Cl$. Diese Zersetzung zeigt sich deutlich bei der Doppelverbindung mit 3 Aeq. Ammoniumchlorid, dessen Lösung zuerst schwach salzig schmeckt; nach dem Erhitzen bildet sich das Salz mit $2 H_4 N Cl$, und die Lösung schmeckt nun nach freiem Salmiak und zugleich bitter und metallisch.

Die wässerigen Lösungen der Chloralkalimetall - Rhodiumsesquichloride werden durch verschiedene Metallsalze gefällt; salpetersaures Quecksilberoxydul, salpetersaures Silberoxyd und essigsaures Bleioxyd geben rosenrothe Niederschläge, welche nicht weiter untersucht sind; Claus nimmt an, dass diese Niederschläge Doppelverbindungen sind von Rhodiumsesquichlorid mit Quecksilberchlorid, Silberchlorid oder Bleichlorid, und zwar sollen sie nach ihm, je nach der Zusammensetzung der zersetzten alkalischen Doppelverbindungen, je nachdem diese 2 oder 3 Aeq. Chloralkalimetall $R Cl$ enthielten, auch 2 oder 3 Aeq. Metallchlorid auf 1 Aeq. Sesquichlorid enthalten; ihre Zusammensetzung bezeichnet Claus daher durch $2 R Cl + Rh_2 Cl_3$, beziehungsweise $3 R Cl + Rh_2 Cl_3$; R ist hier dann $= Hg_2$ oder Ag oder Pb.

Ammonium - Rhodiumsesquichloride. 1) $2 N H_4 Cl + Rh_2 Cl_3 + 2 H O$. Dieses Salz ist zuerst von Berzelius dargestellt; er erhielt es, indem er die Lösung des Rhodiumsesquichlorids mit Salmiak versetzte, durch Abdampfen krystallisirte und das Salz durch Umkrystallisiren reinigte. Es wird auch erhalten, wenn man die Lösung des unter 2) aufgeführten Salzes etwas abdampft und dann erkalten lässt. Es krystallisirt in vierseitigen kurzen Prismen, oder in sechsseitigen Tafeln; es ist schwarzroth (Berzelius), heller von Farbe als das folgende Salz. Es löst sich in Wasser etwas schwerer als Salz 2); in Weingeist ist es unlöslich. Beim Glühen wird es zersetzt unter Bildung von Metall. — 2) $3 N H_4 Cl + Rh_2 Cl_3 + 3 H O$. Diese von Claus zuerst dargestellte Verbindung wird erhalten, wenn

die Lösung des entsprechenden Natriumsalzes mit einer concentrirten Salmiaklösung vermischt wird; beim langsamen Verdunsten in gelinder Wärme krystallisirt es. Dasselbe lässt sich direct aus dem schwarzen Pulver darstellen, welches durch Fällen mit Eisen aus der Mutterlauge der Platinlösung erhalten war, wie dieses früher ausführlich beschrieben ist (s. Darstellung des Rhodiums nach Claus).

Das Ammonium-Rhodiumsesquichlorid bildet rothe vierseitige, schiefe Säulen, mit zweiflächiger Zuspitzung an den Enden. Es ist leicht löslich in Wasser, und löst sich auch in verdünnter Salmiaklösung; in Weingeist ist es unlöslich. Bei 200° C. verliert es noch nicht alles Wasser, wird aber weiter nicht zerlegt; bei Glühhitze wird es vollständig zersetzt, und es bleibt reines Rhodiummetall in Form der Krystalle zurück (Claus).

Wird die Lösung des Ammonium-Rhodiumchlorids mit wenig kaustischem Kali versetzt, so bildet sich erst nach einiger Zeit ein Niederschlag, dieser ist krystallinisch und kirschroth und ein Gemenge von Rhodiumsesquioxydhydrat mit Kalium-Rhodiumsesquichlorid; die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit wird schon beim Stehen, schneller beim Erhitzen gelb, und es scheidet sich gelbes Rhodiumsesquioxydhydrat aus. Wird die Lösung des Doppelsalzes sogleich mit einem grossen Ueberschuss von Kali versetzt, so wird die Flüssigkeit nach und nach gelb, ohne dass sich selbst beim Erhitzen ein Niederschlag bildet (Claus).

Die Lösung des Doppelsalzes giebt (nach Berzelius) auf Zusatz von überschüssigem Kali unter Entwickelung von Ammoniak einen rosenfarbenen Niederschlag, der aber besonders in der Wärme wieder verschwindet; und die so entstandene grünlich gelbe Lösung giebt beim Erkalten fahlgelbe in Weingeist lösliche Krystalle. — Aus der alkalischen Lösung scheiden sich auf Zusatz von Salzsäure gelblich weisse Flocken aus (Berzelius).

Die wässerige Lösung des Ammonium-Rhodiumsesquichlorids trübt sich auf Zusatz von wässerigem Ammoniak nach einiger Zeit, und es scheidet sich etwas Rhodiumsesquioxydhydrat aus, der grössere Theil des Rhodiums bleibt aber in der Flüssigkeit gelöst, besonders wenn das Salz in verdünnter Lösung genommen und mit überschüssigem Ammoniak versetzt war. Durch Abdampfen des Filtrats und Auswaschen mit etwas Wasser wird ein gelblicher, in Wasser wenig löslicher Körper erhalten, den Berzelius als Rhodiumchlorid-Ammoniak bezeichnet, und den er für eine Verbindung von Rhodiumsesquichlorid mit Ammoniak hält; nach Claus enthält dieser Körper hauptsächlich eine basische Verbindung von Rhodiumsesquioxyd mit Ammoniak, gemengt mit etwas Ammonium-Rhodiumsesquichlorid (siehe Rhodiumbasen).

Kalium-Rhodiumsesquichlorid: 1) $2\,K\text{Ɇl} + Rh_2\text{Ɇl}_3 + 2\,\text{Ħ}O$. Dieses Salz ist von Berzelius zuerst dargestellt; man erhält es, wenn ein Gemenge von gepulvertem Rhodiummetall mit Chlorkalium in Chlorgas erhitzt wird; die Masse schmilzt aber leicht, und das Chlor kann dann weniger vollständig auf das Rhodium einwirken; es ist daher zweckmässig, zuerst das Rhodiummetall für sich in Chlorgas zu erhitzen, und nachdem es ziemlich vollständig mit Chlor gesättigt ist, das unreine Chlorid mit Chlorkalium gemengt, nochmals in Chlorgas zu erhitzen, so lange dieses absorbirt wird; die ge-

glühte Masse wird mit Wasser ausgewaschen, die concentrirte wässerige Lösung mit Weingeist von 0,84 gefällt, und damit ausgewaschen, um den Ueberschuss von Chlorkalium zu entfernen; der Rückstand wird aus Wasser krystallisirt (Berzelius).

Das Salz wird auch durch Mischen von Rhodiumsesquichlorid mit Chlorkalium und Krystallisiren erhalten, oder wenn die Lösung des entsprechenden Natriumsalzes mit Chlorkalium versetzt und abgedampft wird.

Das Kalium-Rhodiumsesquichlorid krystallisirt in kleinen braunen vierseitigen triklinometrischen Säulen (Claus), oder in vierseitigen rechtwinkligen Prismen mit vierseitiger Zuspitzung. Das Salz löst sich ziemlich schwer in Wasser, in Alkohol ist es unlöslich; es wird aus der wässerigen Lösung durch Alkohol, aber nicht vollständig gefällt; das alkoholische Filtrat ist daher noch schwach roth gefärbt, und beim Abdampfen desselben scheidet sich in Folge von Reduction metallisches Rhodium ab.

Die Krystalle verwittern nicht; über 100°C. verlieren sie das Krystallwasser ohne eine weitere Veränderung zu erleiden.

2) $3\,K€l + Rh_2\,€l_3 + 6\,ĦO$. Diese von Claus zuerst dargestellte Verbindung lässt sich nicht durch Zersetzung des analogen Natriumsalzes mit Chlorkalium darstellen, denn so bildet sich immer nur das unmittelbar vorhergehende Salz. Man erhält es aber, wenn man Rhodiumsesquioxydhydrat in Salzsäure löst und dann die nöthige Menge Chlorkalium in concentrirter Lösung hinzusetzt; durch Verdampfen der Lösung bei gewöhnlicher Temperatur wird die Flüssigkeit zuerst gelb, nach und nach roth, und es scheiden sich dann dunkelrothe, glänzende triklinometrische Prismen ab. Das Salz ist weniger leicht lösliche in Wasser als die anderen Verbindungen des Rhodiumsesquichlorids in Alkohol ist es unlöslich; die Krystalle verwittern an der Luft, sie werden dabei heller von Farbe und undurchsichtig, und verlieren allmälig 3 Aeq. Wasser.

Natrium-Rhodiumsesquichlorid: $3\,Na€l + Rh_2\,€l_3 + 24\,ĦO$ (Claus). Berzelius hatte $18\,ĦO$ gefunden, entweder weil das Salz etwas verwittert war, oder weil er die Krystalle mit Alkohol abgewaschen hatte. Das Salz bildet sich beim Aufschliessen von Rhodiummetall durch Chlornatrium und Chlor, und es dient namentlich diese Methode zum Ausziehen des Rhodiums aus den Rückständen der Platinerze. Bei Anwendung von reinem Rhodium ist es zweckmässig, wie bei dem Kaliumsalz, zuerst das Metall für sich in Chlorgas zu erhitzen, und dann erst mit Chlornatrium zu mengen und nochmals mit Chlor zu behandeln. Die zusammengebackene Masse wird dann mit Wasser behandelt, und durch Krystallisiren das Doppelsalz erhalten.

Das Natrium-Rhodiumsesquichlorid krystallisirt aus der wässerigen Lösung in grossen rhombischen Säulen mit Kantenwinkeln von 75°C. (Wollaston), in Octaëdern nach Descotils und nach Fremy; in grossen triklinometrischen Prismen nach Claus. Die Krystalle sind tief kirschroth, fast schwärzlich (Claus), violett (Fremy); sie lösen sich in 1,5 Thle. Wasser; die Lösung ist cochenilleroth; in Alkohol sind sie unlöslich. An der Luft verwittern sie und zerfallen dabei zu einem rothen Pulver, indem sie nach und nach 20 Aeq. Wasser verlieren; bei 50°C. schmelzen sie in ihrem Krystallwasser. Vollständig wasserfrei wird das Salz nur, wenn man es in einem Strom von Chlorgas

bis zum schwachen Glühen erhitzt. Für sich bis zum Weissglühen erhitzt, wird das Metall reducirt.

Wird Natrium-Rhodiumsesquichlorid in einer Retorte längere Zeit mit Alkohol gekocht, so sollen sich nach Abdestilliren eines Theils des Alkohols aus der rückständigen Flüssigkeit beim Erkalten rothe Nadeln abscheiden, welche nach dem Umkrystallisiren aus Wasser glänzende dunkle, fast schwarze Rhomboëder geben (Biewend). Es ist nicht weiter untersucht, ob diese Krystalle noch Rhodiumsesquichlorid oder vielleicht Rhodiumchlorür enthalten (Berzelius). *Fe.*

Rhodiumcyanid. Die einfachen Verbindungen des Rhodiums mit Cyan sind noch nicht dargestellt und untersucht. Das Rhodiumsesquicyanid, Rh_2Cy_3, bildet mit Cyankalium eine Doppelverbindung, welche sich dem Ferridcyankalium durchaus analog verhält, und daher von Claus der dieses Salz zuerst darstellte, als Rhodidcyankalium bezeichnet wird (s. Rhodidcyankalium). *Fe.*

Rhodiumgold. Del Rio[1]) erwähnt eine Verbindung von Gold und Rhodium, welche 34 — 43 Proc. Rhodium enthalten und ein specif. Gewicht von 15,5 — 16,8 besitzen soll. Sie ist spröde. *Th. S.*

Rhodiumlegirungen. Bei der Seltenheit des Rhodiums sind auch die Legirungen desselben nur unvollständig bekannt; Wollaston hat dieselben hauptsächlich dargestellt. Rhodium verbindet sich fast mit allen Metallen, mit denen man versuchte es zusammenzuschmelzen; nur mit Quecksilber scheint es sich nicht zu amalgamiren; manche der Legirungen werden von Säuren, besonders von Salpeter-Salzsäure, vollständig gelöst; ist das Rhodium aber in grossem Ueberschuss vorhanden, so verhindert es auch die Einwirkung der Säuren auf Metalle, welche im reinen Zustande sich in Säuren lösen.

Arsen bildet mit Rhodium eine schmelzbare Legirung, welche beim Erhitzen an der Luft das Arsen verliert, wobei sprödes aber zusammenhängendes Rhodium zurückbleibt.

Blei mit 0,5 Thl. Rhodium, ist ein Gemisch von 11,3 specif. Gewicht; die Legirung von 3 Thln. Blei auf 1 Thl. Rhodium wird von Königswasser vollständig gelöst.

Eisen wird durch Zusatz von Rhodium hart. 1 Thl. Stahl mit 1 Thl. Rhodium giebt ein an der Luft nicht anlaufendes, sehr politurfähiges Metall von 9,76 specif. Gewicht, welches sich daher für Metallspiegel eignet. — 1 Thl. Rhodium auf 50 bis 100 Thle. Stahl macht denselben sehr hart; das Metall ist aber zähe; es kann angelassen werden, bedarf aber zum Anlassen einer 17°C. höheren Temperatur als indischer, oder einer 39°C. höheren Temperatur als englischer Stahl (Faraday u. Stodart).

Gold lässt sich mit Rhodium in verschiedenen Verhältnissen legiren; 1 Thl. Rhodium mit 4 bis 5 Thln. Gold giebt eine schwer schmelzbare, sehr dehnbare Legirung von der Farbe des reinen Goldes; wenn es nach dem Schmelzen langsam erkaltet, so bedeckt es sich mit einem schwarzen Pulver von Rhodiumoxydul. — Mit dem sechsfachen Gewicht Gold giebt das Rhodium eine Legirung, welche leichter schmilzt als die vorige, aber weniger leicht als reines Gold. Salpeter-Salzsäure löst aus diesen Legirungen das Rhodium nicht auf.

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. T. XXIX, p. 137.

Kupfer mit 1/3 Rhodium legirt, wird vollständig von Königswasser gelöst.

Mit Silber giebt das Rhodium eine schmelzbare und sehr dehnbare Legirung, welche sich beim langsamen Erkalten mit einem schwarzen Pulver von Rhodiumoxydul bedeckt. Salpetersäure löst aus dieser Legirung das Silber unter Zurücklassung des Rhodiums auf.

Wismuth bildet, mit 1/3 seines Gewichtes Rhodium zusammengeschmolzen, eine in Königswasser vollständig lösliche Legirung.

Fe.

Rhodiumoxyde. Das reine Rhodiummetall absorbirt beim schwachen Glühen an der Luft Sauerstoff, aber langsam, leichter wenn das Metall Ruthenium enthält (Claus); bei stärkerem Erhitzen wird das Oxyd wieder reducirt, und zeigt hierin dasselbe Verhalten wie das Quecksilber. Das Rhodium wird auch durch Schmelzen mit salpetersaurem oder mit saurem schwefelsaurem Alkali oxydirt.

Berzelius nimmt zwei Oxyde des Rhodiums an: Das Oxydul, RhO, und das Sesquioxyd, Rh_2O_3; welche beide sich nach ihm noch zu intermediären Oxyden vereinigen; nach Claus sind das Oxydul und die Oxydul-Oxyde von Berzelius Gemenge von Metall mit Rhodiumsesquioxyd, Rh_2O_3; ein Oxydul existirt nach ihm nicht, und beim Erhitzen von Rhodiummetall in Sauerstoff bildet sich sogleich Sesquioxyd; ein Verhalten, welches dem gegen Chlor ähnlich ist. Dagegen fand er ein höheres Oxyd, das Rhodiumoxyd $= RhO_2$.

Rhodiumoxydul: RhO.

Diese von Berzelius angenommene Verbindungsstufe soll 13,2 Proc. Sauerstoff enthalten; sie ist im reinen Zustande vielleicht nicht dargestellt. Wird pulveriges Rhodiummetall an der Luft rasch erhitzt, so nimmt es bald 0,15 seines Gewichtes Sauerstoff auf. Es bildet dann ein schwarzes Pulver, welches grösstentheils Oxydul ist; es nimmt durch den Strich nicht Metallglanz an. Für sich stark erhitzt, wird es zu Metall reducirt; mit Zucker erhitzt, reducirt es sich unter schwacher Verpuffung, oxydirt sich aber sogleich wieder, wenn es nicht rasch abgekühlt wird; auch Wasserstoff reducirt es leicht.

Dieses Oxydul ist, nach Claus, Rhodiumoxyd gemengt mit metallischem Rhodium, zum Theil Iridium enthaltend.

Rhodiumsesquioxyd: Rh_2O_3.

Rhodiumoxyd, Rhodiumsesquioxydul. Dieses Oxyd entsteht, nach Claus, sogleich beim Erhitzen von metallischem Rhodium an der Luft. Das Erhitzen muss aber längere Zeit fortgesetzt werden, und das Product muss von Zeit zu Zeit zerrieben und wieder in Sauerstoff erhitzt werden, um alles Metall zu oxydiren.

Leichter wird das Sesquioxyd durch Erhitzen des Hydrats dargestellt. Nach Berzelius bildet sich auch beim Schmelzen von Rhodium mit Kalihydrat und Salpeter Rhodiumsesquioxyd; nach Claus ist das hierbei entstehende Product Rhodiumoxyd $= RhO_2$ (s. unten).

Das Rhodiumsesquioxyd ist ein schwarzes Pulver, unlöslich in Säuren; für sich wird es durch Weissglühen schwer zu Metall reducirt, leichter bei Gegenwart brennbarer Körper oder in Wasserstoffgas.

Rhodiumsesquioxydhydrat. Diese Verbindung ist von Berzelius im unreinen Zustande dargestellt, nach der Untersuchung von Claus hat sie die Zusammensetzung $Rh_2O_3 + 5HO$. Es wird durch Zersetzung des Rhodiumsesquichlorids oder seiner Doppelverbindungen mittelst reinen oder kohlensauren Alkalis erhalten.

Wird die Lösung von Natrium-Rhodiumsesquichlorid mit nicht überschüssiger Kalilauge versetzt, so wird die rothe Flüssigkeit, wenn sie einige Zeit steht, gelb und trübe, und es scheidet sich ein dunkel rosenrother Niederschlag ab, der ein Gemenge von Sesquioxydhydrat mit Kalium-Rhodiumsesquichlorid ist; nach längerem Stehen zersetzt sich das letztere durch das freie Kali, und der in dem gleichen Maasse gelb wie Kalium-Platinchlorid gewordene Niederschlag ist dann reines Rhodiumsesquioxydhydrat; ein Theil des Oxyds bleibt in der überstehenden Flüssigkeit mit gelber Farbe gelöst (Claus).

Das möglichst gut mit Wasser ausgewaschene Rhodiumsesquioxydhydrat enthält immer noch 2 bis 3 Proc. Alkali, welches sich durch Wasser nicht entziehen lässt; das reine Hydrat ist nach Claus getrocknet blassgelb; nach Berzelius ist es schmutzig grünlich grau, was nach Claus die Folge eines Gehaltes an Iridium ist. Es löst sich leicht und mit gelber Farbe in Säuren, die Lösungen schmecken herb, sie geben beim Abdampfen keine krystallisirbare Salze; sie bilden auch gelbe Doppelsalze; die Lösung in Salzsäure wird beim Eintrocknen roth.

Beim Erhitzen verliert das Hydrat sein Hydratwasser und lässt reines Oxyd zurück, wenn es nicht zu stark erhitzt war. Berzelius nimmt danach als wahrscheinlich an, dass es zwei isomere Modificationen des Rhodiumsesquioxyds gebe, von denen die eine rothe, die andere gelbe Salze bildet; die letztere Modification soll vorzugsweise durch Einwirkung von Alkali entstehen, besonders durch Ammoniak; da Berzelius, wie es scheint, häufig unreine Rhodiumverbindungen hatte, so sind seine Angaben nicht immer richtig, doch bildet das Oxyd allerdings theils rothe, theils gelbe Verbindungen.

Das Rhodiumsesquioxydhydrat verbindet sich auch mit den Alkalien; es löst sich, frisch gefällt, in überschüssigem Kali oder Natron; zum Theil erfolgt hierbei Zersetzung, so wenigstens mit Ammoniak. Es verbindet sich auch mit Rhodiumoxydul und vielleicht auch mit anderen Basen (Berzelius).

Rhodiumsesquioxyd-Ammoniak. Wird die Lösung von Natrium-Rhodiumsesquichlorid mit Ammoniak übersättigt, so färbt sich die Lösung zuerst ohne Bildung eines Niederschlags nur heller, später gelb, und dann setzt sich ein citronengelbes Pulver ab; es ist nach dem Trocknen ein blassgelbes Pulver. Berzelius, der seine Zusammensetzung nicht ermittelte, hielt es für eine Verbindung von Rhodiumsesquioxyd mit Ammoniak; nach Claus ist der Niederschlag gelbes Oxydhydrat, gemengt mit etwas Rhodiumsesquichlorid-Ammoniak. Es löst sich in Salzsäure mit gelber Farbe; diese Farbe bleibt beim Abdampfen der Flüssigkeit und geht erst beim Eintrocknen in roth über. In einer Retorte erhitzt, zersetzt die Verbindung sich ganz ruhig, es entwickelt sich Wasser und Stickstoff, und metallisches Rhodium bleibt zurück (Berzelius).

Rhodiumsesquioxyd-Kali. Wird die wässerige Lösung von Rhodiumsesquichlorid mit Kali gefällt, so schlägt sich ein Oxydhydrat

nieder, welches sich in überschüssigem concentrirtem Alkali mit gelber Farbe auflöst (Berzelius), durch überschüssiges Wasser aber theilweise wieder gefällt wird. Wird in die alkalische Lösung Chlorgas geleitet, so bildet sich ein schwarzgrüner gallertartiger Niederschlag, der eine höhere Oxydationsstufe enthält, wie es scheint aber nicht Rhodiumoxyd, sondern eine Verbindung von Rhodiumsesquioxyd mit Rhodiumoxyd. Dieser Niederschlag löst sich in Salzsäure mit grüner Farbe, beim Erhitzen damit bildet sich freies Chlor, und die Lösung enthält dann reines Rhodiumsesquichlorid.

Rhodiumsesquioxyd-Natron. Das Rhodiumsesquioxydhydrat löst sich in Natronlauge mit gelber Farbe.

Auch andere Basen scheinen mit dem Rhodiumsesquioxyd sich in ähnlicher Weise verbinden zu können. Enthält das beim Glühen mit Rhodiummetall angewandte Kalihydrat oder der Salpeter Kalk oder Thonerde, so sollen sich auch Verbindungen dieser Basen mit Rhodiumsesquioxyd bilden.

In diesen Verbindungen mit Basen nimmt Berzelius eine andere Modification des Rhodiumsesquioxyds an, als in den eigentlichen Rhodiumoxydsalzen.

Rhodiumsesquioxydoxydule. Rhodiumoxydul und Sesquioxyd scheinen sich in verschiedenen Verhältnissen zu verbinden (Berzelius). Nach Claus sind die Producte unreines Sesquioxyd, zum Theil noch Rhodiummetall, zum Theil Iridiumoxyd enthaltend.

a) $3 RhO . Rh_2O_3$. Ein Oxyd von der angegebenen Zusammensetzung bildet sich nach Berzelius, wenn pulveriges metallisches Rhodium an der Luft erhitzt wird, so lange es dabei Sauerstoff aufnimmt; es ist dann ein schwarzes Pulver, welches auf 100 Thle. Metall 18 Thle. Sauerstoff enthält, was der angegebenen Zusammensetzung entspricht.

b) $2 RhO . Rh_2O_3$. Wird das in Wasser unlösliche rosenfarbene Rhodiumchlorürchlorid, $2 Rh€l, Rh_2€l_3$, mit einer kochenden Lösung von reinem Kali zersetzt, so bildet sich das Hydrat des entsprechenden Oxydoxyduls, und scheidet sich als eine gallertartige Masse ab, deren Farbe aus Gelb, Grau und Grün zusammengesetzt ist. Salzsäure löst aus diesem Oxydoxydulhydrat das Oxyd auf, das Oxydul bleibt als Chlorür zurück.

Reines Kali löst das Rhodiumoxydoxydulhydrat, Salzsäure fällt es aus der Lösung nicht wieder.

c) $2 RhO . 3 Rh_2O_3$ (?). Wird ein Gemenge von Natrium-Rhodiumsesquichlorid und überschüssigem kohlensauren Natron nicht ganz bis zum Glühen erhitzt, so entwickelt sich ein Gemenge von Sauerstoff und Kohlensäure, im Volumverhältnisse von 1 Thl. Sauerstoff auf etwa 24 Thle. Kohlensäure, danach nimmt Gmelin an, dass im Rückstand ein Oxyduloxyd, $2 RhO, 3 Rh_2O_3$, sey.

Rhodiumsesquioxydsalze. Weder metallisches Rhodium noch das Sesquioxyd desselben lösen sich in Säuren; durch Schmelzen des Metalls oder des Oxyds mit saurem schwefelsaurem Kali bildet sich ein lösliches Doppelsalz.

Das Rhodiummetall löst sich in Salpetersalzsäure nur wenn es mit einer hinreichenden Menge von Blei, Kupfer, Platin oder Wismuth legirt ist. Das aus dem Rhodiumsesquichlorid durch Behandeln mit reinem oder kohlensaurem Alkali dargestellte Oxydhydrat ist in Säuren löslich, die Lösung ist gelb; manche Rhodiumsesquioxydsalze sind roth,

andere braun (Berzelius); die sauren Lösungen sind in der Regel schön rosenroth; sie haben einen zusammenziehenden Geschmack.

Die Rhodiumsesquioxydsalze werden aus ihren Lösungen durch Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium nur allmälig und unvollständig gefällt, schneller beim Erhitzen; die kohlensauren Alkalien scheiden aus den Lösungen gelbes Sesquioxydhydrat ab, aber erst beim Eindampfen und nach längerem Digeriren vollständig; kaustisches Kali oder Ammoniak scheidet auch Oxydhydrat ab, welches sich im überschüssigen Alkali löst; die Lösung des Oxydhydrats in Kali wird durch Alkohol in der Kälte reducirt.

Jodkalium färbt die Lösung der Rhodiumsalze nach einiger Zeit dunkler; bei längerem Stehen oder beim Erhitzen scheidet sich Rhodiumsesquijodid aus. Zinnchlorür fällt aus den Lösungen gelbes oder braungelbes, in Säuren lösliches Oxydhydrat; Zink, Eisen, Kupfer und Quecksilber scheiden das Metall pulverig ab.

Die Rhodiumsesquioxydsalze werden beim Erhitzen in Wasserstoff bei nicht sehr hoher Temperatur unter Reduction des Metalls zersetzt.

Die Rhodiumsesquioxydsalze sind isomorph mit den entsprechenden Iridiumsalzen, sie sind auch in ihren übrigen Eigenschaften, in ihren Löslichkeitsverhältnissen u. s. w. denselben ähnlich, und daher schwierig vollständig von ihnen zu trennen.

Rhodiumoxyd: $Rh O_2$.

Diese Verbindung entsteht beim Schmelzen von Rhodium oder Rhodiumsesquioxyd mit Kalihydrat und Salpeter; Berzelius hatte schon angegeben, dass wenn man Rhodiummetall mit Salpeter und Kalihydrat schmilzt, sich unter Aufschwellen des Metalls eine kaffeebraune Masse bilde; er nimmt an, dass das hierbei entstehende Oxyd das Rhodiumsesquioxyd sey; Claus zeigte zuerst, dass hierbei ein höheres Oxyd entstehe, dessen Zusammensetzung $= Rh O_2$ ist. Zu seiner Darstellung schmilzt man 1 Thl. Rhodiummetall mit 3 Thln. Kalihydrat und 18 Thln. Salpeter; die geschmolzene kaffeebraune Masse wird zuerst mit Wasser und dann mit Säure ausgewaschen; nach dem Trocknen wird sie zerrieben, nochmals mit Salpeter und Kalihydrat geschmolzen, dann wieder mit Wasser und mit Säure ausgewaschen; um das sehr hartnäckig anhängende Alkali zu entfernen, muss das Oxyd endlich noch einige Zeit mit concentrirter Salpetersäure digerirt werden.

Das Rhodiumoxyd ist kaffeebraun, es löst sich nicht in Säuren, auch nicht in concentrirter Salpetersäure oder Königswasser; durch eine Lösung von kaustischem Kali wird es auch beim Sieden in keiner Weise verändert. Das Oxyd enthält nur etwa 2 Proc. hygroskopisches Wasser. Durch heftiges Glühen wird es reducirt.

Rhodiumsesquioxyd-Oxyd ist vielleicht der schwarzgrüne gallertartige Niederschlag, welcher sich beim Behandeln der kalischen Lösung des Rhodiumsesquioxydhydrats mit Chlorgas bildet (s. bei Rhodiumsesquioxyd-Kali). *Fe.*

Rhodiumstahl s. Rhodiumlegirungen.

Rhodiumsulfurete. Schwefel verbindet sich, wenn auch nicht direct, in zwei Verhältnissen mit dem Rhodium, die Verbin-

dungen sind den Oxyden und den Chloriden entsprechend zusammengesetzt.

Rhodiumsulfür: RhS.

Diese Verbindung wird dargestellt durch Erhitzen von pulverigem metallischem Rhodium in Schwefeldampf, wobei die Vereinigung beider unter Erglühen erfolgt; ferner durch Erhitzen eines Gemenges von gleichen Theilen Ammonium-Rhodiumsesquichlorid und Schwefel bis zum Weissglühen. Wird Natrium-Rhodiumsesquichlorid mit Schwefelwasserstoff in der Wärme gefällt, der Niederschlag mit kochendem Wasser ausgewaschen und in einem Strome von Kohlensäure geglüht, so bleibt auch Rhodiumsulfür zurück.

Das Sulfür schmilzt bei Weissglühhitze und bildet dann eine blauweisse metallische Masse; bei Zutritt der Luft erhitzt, zersetzt es sich unter Entwickelung von schwefliger Säure, während das Metall als weisse schwammige Masse zurückbleibt, die durch Bearbeiten mit dem Hammer zusammenhängend erhalten werden kann. Beim Erhitzen des Sulfürs in Chlor bildet sich Chlorschwefel und Rhodiumchlorür.

Rhodiumsesquisulfid: Rh_2S_3.

Wird eine Lösung von Natrium-Rhodiumsesquichlorid mit Schwefelammonium vermischt, so fällt in der Wärme ein dunkelbrauner Niederschlag, der nach dem Auswaschen und Trocknen schwarz erscheint. Auch beim Vermischen der Lösung des Doppelsalzes mit Schwefelwasserstoffwasser und Erwärmen der Flüssigkeit fällt das meiste Rhodium als schwarzes Sesquisulfid nieder.

Dasselbe wird durch Oxydation an der Luft leicht sauer, ähnlich wie gefälltes Schwefelplatin, nur etwas langsamer; es löst sich vollständig in Schwefelkalium; in reinem Kali löst es sich unter Abscheidung von etwas Rhodium und Bildung von unterschwefligsaurem Salz. Salpetersäure löst das Sulfid mit dunkelbrauner Farbe. *Fe.*

Rhodizit hat G. Rose ein in seinen morphologischen und meisten physischen Eigenschaften mit dem Boracit (s. d.) — boraxsaure Magnesia — übereinstimmendes Mineral von Mursiesk in Sibirien genannt, welches wesentlich borsaure Kalkerde zu seyn scheint. *Th. S.*

Rhodizonsäure. Rhodizinsäure. Dieses Product der Einwirkung von Wasser auf die schwarze Masse, welche sich bei der Darstellung von Kalium bildet, das sogenannte Kohlenoxydkalium, ist von L. Gmelin und von Berzelius und Wöhler bemerkt, später dann von Heller untersucht, der die Säure Rhodizonsäure nannte (von ῥοδίζειν an Farbe der Rose gleichen), nach der Färbung ihrer Salze; Werner hat zuletzt einige Versuche mit dieser Substanz gemacht, deren Resultate zum Theil so wesentlich von denen Heller's abweichen, dass Beide kaum dieselbe Substanz untersucht haben können. Es bleibt hier daher noch vieles zu erforschen. Selbst von der Zusammensetzung der Säure scheint nur so viel sicher zu seyn, dass sie in ihren wasserfreien Salzen keinen Wasserstoff enthält; Heller schliesst aus Analysen, dass die Säure C_3O_5 sey; Liebig nahm nach dem Zerfallen derselben in Oxalsäure und Krokonsäure ihre Zusammensetzung als

wahrscheinlich zu $C_7 O_7$ an, und diese Zusammensetzung fand Thaulow für die an Bleioxyd gebundene Säure. Die freie Säure ist für sich nicht untersucht, das Hydrat muss nach der von Thaulow angegebenen Zusammensetzung des Bleisalzes wohl = 3 HO . $C_7 O_7$ seyn; L. Gmelin verdoppelt die Formel und nimmt die Säure = $C_{14} H_6 O_{20}$.

Zur Darstellung der Rhodizonsäure dient die schwarze Masse, welche sich bei der Destillation von Kalium, besonders bei Anwendung von überschüssiger Kohle, in reichlicherer Menge bildet; die Masse wird, nachdem sie durch Schlämmen mittelst Steinöl von Kalium und Kohle grösstentheils befreit ist, auf einem Filter mit Weingeist von 0,85 abgewaschen, so lange das Filtrat noch stark gefärbt ist. Der Rückstand wird, nach Heller, mit $^1/_3$ Volum Wasser vermischt, und dann so viel Weingeist zugesetzt, dass eine Scheidung erfolgt; nach dem Absetzen wird die Flüssigkeit abgegossen, und der Rückstand in gleicher Weise mit wenig Wasser und Alkohol behandelt, bis sich das Wasser nur noch hellgelb färbt. Die Masse wird dann in einer dünnen Schicht der Luft ausgesetzt, wobei sie sich um so schneller roth färbt, je vollständiger durch das Waschen das freie Kali entfernt ist. Die feuchte rothe Substanz wird dann noch mit etwas Wasser verdünnt, und ein wenig verdünnte Schwefelsäure (1 Thl. Säure auf 15 Thle. Wasser) zugesetzt, so dass die Flüssigkeit aber noch nicht sauer ist; man versetzt dann mit Weingeist, giesst die stark alkalische Flüssigkeit ab, und behandelt den Rückstand nochmals mit verdünnter Schwefelsäure und Weingeist, bis die abgegossene Flüssigkeit nicht mehr alkalisch ist; nach dem Abwaschen auf dem Filter mit Weingeist bleibt nun rhodizonsaures Kali zurück.

Werner stellt auf kürzerem Wege ein weniger reines rhodizonsaures Kali dar, indem er das schwarze Kohlenoxydkalium mit Weingeist von 0,820 vollständig auswäscht, und dann den Rückstand in einer gut verschliessbaren Flasche mit viel Wasser übergiesst, wobei unreines rhodizonsaures Kali sich absetzt, das zur Darstellung der freien Säure dient.

Zur Abscheidung der Säure wird das Kalisalz in Weingeist von 0,82 vertheilt, und mit Schwefelsäure, die auch mit Weingeist verdünnt ist, zersetzt, bis alles Kali gefällt ist; enthält die Flüssigkeit freie Schwefelsäure, so wird diese zuerst mit etwas Barytwasser fortgenommen, und darauf die tief purpurrothe weingeistige Lösung der Säure bei gelinder Wärme so weit eingedampft, bis sie anfängt zu krystallisiren; die abgeschiedenen Krystalle werden mit Weingeist abgewaschen. Um die Säure noch weiter zu reinigen, kann sie in Weingeist gelöst, durch die Neutralisation mit kohlensaurem Kali gefällt und nach Auflösen in Wasser mit essigsaurem Bleioxyd abgeschieden werden; der Niederschlag wird in Wasser vertheilt, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, und das Filtrat zum Krystallisiren abgedampft.

Aus dem Kalisalz kann auch zuerst das Barytsalz dargestellt und dieses durch nicht zu viel Schwefelsäure zersetzt werden.

Die aus dem Kalisalz abgeschiedene Säure bildet, nach Heller, feine pomeranzengelbe Nadeln, während die aus dem Bleisalz mit Schwefelwasserstoff dargestellte Säure Krystalle giebt von dunkler Farbe, was, nach Heller, von eingeschlossener Mutterlauge herrührt.

Nach Werner erhält man aus dem Kalisalz Nadeln, aus dem Bleisalz Dodekaëder, beiderlei Krystalle sind von braunschwarzer Farbe.

Die Säure schmeckt schwach zusammenziehend säuerlich, sie rö-

thet Lackmus bleibend; die Krystalle zersetzen sich nicht beim Aufbewahren in verschlossenen Gefässen, an der Luft färben sie sich roth; beim Reiben mit dem Finger werden sie blutroth, mit grünlichem Metallglanz; auch die wässerige Lösung färbt die Haut blutroth; ist die freie Säure wirklich farblos, so liegt der Grund der Färbung vielleicht in der Bildung von rhodizonsaurem Alkali durch Zersetzung von milchsaurem Salz. Die Säure löst sich leicht in Wasser, so wie auch in Alkohol und Aether. Die wässerige concentrirte Lösung ist roth, die verdünnte gelb; eben so zeigt sich, nach Werner, die weingeistige Lösung gefärbt; nach Heller ist diese farblos.

Die trockene Säure fängt erst weit über 100° C. an sich zu zersetzen; beim vorsichtigen Erhitzen entwickelt sich Wasserdampf, und dann entstehen braunrothe Dämpfe, die vielleicht unzersetzte Säure sind; bei stärkerem Erhitzen schwärzt sie sich, und bildet dann einen grauen, später einen gelben, nach brenzliger organischer Materie riechenden Dampf.

Die in Wasser gelöste Säure einige Wochen der Luft ausgesetzt, zerfällt in Krokonsäure und Oxalsäure:

$$\underbrace{3\,HO\,.\,C_7O_7}_{\text{Rhodizonsäure.}} = \underbrace{HO\,.\,C_5O_4}_{\text{Krokonsäure.}} + \underbrace{HO\,.\,C_2O_3}_{\text{Oxalsäure.}} + HO$$

Dieselbe Zersetzung erleidet die Säure bei Gegenwart von Kali schneller und dann auch ohne Luftzutritt. Warum bei Abwesenheit von Kali der Luftzutritt nöthig seyn soll, ist nicht recht nachgewiesen.

Eine Lösung der Rhodizonsäure in Alkohol verändert sich nicht, sie reducirt, wie auch die wässerige Lösung des Kalisalzes, Goldchlorid.

Concentrirte Mineralsäuren zersetzen die trockene wie die gelöste Säure. *Fe.*

Rhodizonsaure Salze. Die Verbindungen der Rhodizonsäure sind besonders von Heller dargestellt, aber unvollständig untersucht, und die Angaben zum Theil einander widersprechend. Werner erhielt bei Untersuchung einiger Salze zum Theil von Heller's Angaben abweichende Resultate. Nur bei dem Bleisalz ist die nähere Zusammensetzung ermittelt; die von Heller und von Thaulow hierbei erhaltenen Resultate sind aber sehr verschieden. Die Rhodizonsäure ist eine ziemlich starke Säure, sie verbindet sich direct mit den Basen, und zersetzt die kohlensauren und essigsauren Salze. Die rhodizonsauren Salze können unmittelbar aus der freien Rhodizonsäure und in wässeriger oder häufig besser in weingeistiger Lösung mittelst der freien Basen oder ihrer essigsauren Salze, die in Wasser unlöslichen Salze auch durch Fällen mittelst doppelter Zersetzung aus der wässerigen Lösung von rhodizonsaurem Alkali dargestellt werden.

Die rhodizonsauren Salze sind roth von hellroth bis zum dunkelpurpurroth und dunkelviolett; die Farbe wechselt selbst bei dem gleichen Salz, je nach der verschiedenen Methode der Darstellung. Sie sind meistens in Wasser, sehr viele auch in Weingeist löslich; die am wenigsten löslichen sind das Barytsalz, das Bleisalz, die Quecksilbersalze und das Silbersalz. Die Rhodizonsäure soll sich auch mit den organischen Säuren verbinden, diese Verbindungen sind aber nicht weiter untersucht.

Rhodizonsaures Ammoniak. Das Salz lässt sich durch Sättigen der in Weingeist gelösten Säure mit Ammoniak darstellen; es fällt

als ein dunkelgelbrothes, nach dem Trocknen chokoladebraunes Pulver nieder; es ist leicht in Wasser löslich, aber wenig in Weingeist.

Rhodizonsaurer Baryt. Beim Fällen einer weingeistigen Lösung der freien Säure oder des in Wasser gelösten Kalisalzes mit Barytwasser oder Chlorbarium oder essigsaurem Baryt scheidet sich das Barytsalz als ein hellcarmin- oder kirschrother, oder auch als dunkelrother Niederschlag ab; das Salz ist nach dem Trocknen roth, es reflectirt das Licht zuweilen mit grünlicher Farbe (Heller).

Nach Werner ist es gelbroth mit grünlichem Schimmer.

Das Salz löst sich nicht in Wasser, Weingeist oder Aether, ein wenig in Essigsäure; in Wasser vertheilt, färbt es sich auf Zusatz von Salzsäure carminroth, durch Salpetersäure hellroth und durch Phosphorsäure gelbroth; mit diesen Säuren erwärmt, wird es unter Bildung von Krokonsäure zersetzt. Die Rhodizonsäure wird nur aus dem frisch gefällten Barytsalz durch Schwefelsäure abgeschieden.

Rhodizonsaure Beryllerde ist ein granatrothes, in Wasser lösliches Salz, welches durch Eindampfen der in Weingeist gelösten Rhodizonsäure nach Zusatz von essigsaurer Beryllerde erhalten wird.

Rhodizonsaures Bleioxyd: $3PbO . C_7O_7$ nach Thaulow; $3PbO . C_3O_5$ nach Heller. Zur Darstellung des Salzes wird die Lösung der freien Säure in Weingeist oder Wasser mit neutralem essigsauren Bleioxyd gefällt, oder die wässerige Lösung des Kalisalzes mit einer angesäuerten Lösung des Bleisalzes versetzt. Der Niederschlag ist rothbraun oder dunkelviolett, oder dunkelroth.

Rhodizonsaures Ceroxyd ist eine purpurrothe amorphe Masse, welche durch Lösen des Oxyds in der Säure und Abdampfen erhalten wird. Das Salz ist in Wasser und in Weingeist löslich.

Rhodizonsaures Eisenoxyd und Eisenoxydul. Die Lösung der Rhodizonsäure in Weingeist wird durch Eisenoxydsalze braun, durch Eisenoxydulsalze rothbraun gefällt; die Niederschläge sind in Wasser löslich.

Rhodizonsaures Kali. Dieses Salz wird aus dem Kohlenoxydkalium, wie oben angegeben ist, unmittelbar dargestellt; es bildet sich auch, wenn alkoholische Lösungen der freien Säure und von reinem Kali gemischt werden; es scheidet sich dabei als ein kirschrother, grünlich metallglänzender Niederschlag ab, der nach dem Trocknen eine braunrothe Farbe und einen schwächeren Metallglanz hat (Werner). Nach Heller krystallisirt das aus dem Kohlenoxydkalium dargestellte Salz in kleinen schiefen rhombischen Säulen, deren Flächen blaugrünlich metallglänzend sind; diese Krystalle geben ein rothes Pulver, das unter dem Polirstahl wieder metallisch glänzend wird.

Das Salz ist geruch- und geschmacklos, es löst sich nicht in Weingeist oder Aether, in Wasser leicht nach Heller, selbst in heissem Wasser nicht leicht nach Werner; es verändert sich nicht bei Wochen langem Stehen an der Luft (Werner); die rothgelbe wässerige Lösung verändert sich bei Abschluss der Luft auch nicht im Sonnenlicht; bei Luftzutritt färbt sie sich, nach Gmelin und Heller, bald blassgelb unter Bildung von krokonsaurem und oxalsaurem Salz und freiem Kali. Die Zersetzung erfolgt sogleich bei Zusatz von Kali oder Ammoniak. Auch Mineralsäuren bewirken in Folge der Zersetzung der Säure die Entfärbung der Lösung.

Das Salz wird beim Glühen zersetzt unter Zurücklassung von kohlensaurem Kali (62 Procent nach Heller).

Rhodizonsaurer Kalk. Die Lösung der freien Säure in Weingeist oder die des Kalisalzes in Wasser wird durch Kalkwasser so wie durch essigsauren Kalk gefällt, nicht aber durch Chlorcalcium. Der Niederschlag ist je nach der Darstellung etwas verschieden gefärbt, granatbraun, lichtblutroth oder dunkelroth; er löst sich in Wasser, aber nicht in Weingeist.

Rhodizonsaures Kobaltoxydul. Auf Zusatz von salpetersaurem Kobaltoxydul fällt aus der alkoholischen Lösung der freien Säure das Salz nur zum kleineren Theil mit rother Farbe; der Niederschlag ist leicht in Wasser löslich.

Rhodizonsaures Kupferoxyd. Die Kupferoxydsalze fällen die weingeistige Lösung der Säure, so wie die concentrirte wässerige Lösung des Kalisalzes; der Niederschlag ist rothbraun, in Wasser löslich.

Rhodizonsaures Lithion. Beim Fällen der in starkem Weingeist gelösten Säure mit reinem Lithion scheidet sich das dunkelkermesinrothe Salz ab; der Niederschlag wird durch Abwaschen mit Alkohol gereinigt. Das Salz ist in Wasser leicht löslich; die rothgelbe Lösung zersetzt sich an der Luft, sie entfärbt sich stark, und es scheidet sich ein hellviolettes Pulver ab, während krokonsaures und oxalsaures Salz in Lösung bleiben.

Rhodizonsaure Magnesia. Ein schön granatrother Niederschlag, der durch essigsaure Magnesia aus der alkoholischen Lösung der Säure erhalten wird; das Salz ist in Wasser und in Weingeist löslich.

Rhodizonsaures Manganoxydul. Gelöstes essigsaures Manganoxydul fällt die Lösung der Säure in Alkohol; der Niederschlag nimmt beim Kochen zu; seine Farbe ist dunkelroth, er löst sich mit gelber Farbe in Wasser und Weingeist.

Rhodizonsaures Natron. Dieses Salz wird aus der freien Säure mit reinem Natron in gleicher Weise wie das Lithionsalz dargestellt; der Niederschlag ist dunkelkarminroth, nach dem Trocknen braun. Das Salz löst sich in Wasser, die rothgelbe Lösung zersetzt sich an der Luft.

Rhodizonsaures Nickeloxydul wird wie das Kobaltoxydulsalz dargestellt; es ist in Wasser und Weingeist löslich.

Rhodizonsaures Quecksilberoxyd. Quecksilberoxydsalze fällen das rhodizonsaure Kali rothbraun; der Niederschlag färbt sich, mit Wasser übergossen, bald gelb ohne sich zu lösen.

Rhodizonsaures Quecksilberoxydul. Salpetersaures oder essigsaures Quecksilberoxydul fällen die weingeistige Lösung der freien Säure oder die wässerige Lösung des Kalisalzes; der Niederschlag ist scharlachroth oder mehr braunroth; er ist unlöslich in Wasser, färbt sich aber unter der Flüssigkeit bald braun und gelb.

Rhodizonsaures Silberoxyd. Die freie in Wasser oder Weingeist gelöste Säure, so wie die Lösung des Kalisalzes werden von salpetersaurem Silberoxyd gefällt; der Niederschlag ist braunroth; er ist unlöslich in Wasser, färbt sich aber bald braun und darauf schwarz.

Rhodizonsaurer Strontian. Die Lösung von Chlorstrontium fällt die freie Säure wie das Kalisalz, der Niederschlag ist besonders

schön violett, roth oder kirschroth, und zeigt nach dem Trocknen einen gelbgrünen Metallglanz; das Salz löst sich wenig in Wasser, in Weingeist ist es unlöslich.

Rhodizonsaures Telluroxyd soll ein rothes Salz seyn, welches durch Lösen des Telluroxyds in der weingeistigen Auflösung der Säure und Abdampfen erhalten wird.

Rhodizonsaure Thonerde. Ein rothbraunes, in Wasser und Weingeist lösliches Pulver, welches wie das unmittelbar vorhergehende Salz erhalten wird.

Rhodizonsaures Titanoxyd. Diese Verbindung wird wie die des Telluroxyds dargestellt; sie ist roth.

Rhodizonsaures Uranoxyd. Die in Weingeist gelöste Säure fällt die Lösung von salpetersaurem Uranoxyd; der Niederschlag ist blutroth, in Wasser löslich.

Rhodizonsaures Wismuthoxyd. Das Kalisalz fällt die Lösung von salpetersaurem Wismuthoxyd blassroth; der Niederschlag entfärbt sich aber schnell. Die freie Rhodizonsäure wird gelb gefällt, der Niederschlag wird bald fast weiss.

Rhodizonsaures Zinkoxyd. Die Lösung der Säure in Weingeist färbt Zinkoxyd roth, und löst es dann mit gelber Farbe. Essigsaures Zinkoxyd fällt die Lösung der Säure, der dunkelrothe Niederschlag ist in Wasser und Weingeist löslich.

Rhodizonsaures Zinnoxydul wird aus dem Kalisalz durch Zinnchlorür gefällt, der Niederschlag ist zuerst kermesinroth, wird aber nach und nach dunkler; er ist nur wenig in Wasser löslich; Weingeist löst ihn nicht.

Rhodizonsaures Zinnoxyd ist dunkler als das Oxydulsalz.

Rhodizonsaure Zirkonerde. Diese Base löst sich in der weingeistigen Lösung der Säure; beim Abdampfen bleibt ein granatbrauner, in Wasser und Weingeist löslicher Rückstand. *Fe.*

Rhodochrom, nach G. Rose ein dichter Kämmererit (s. d.).

Rhodonit syn. mit Mangankiesel.

Rhodotannsäure ist der Name einer eigenthümlichen, der Callutannsäure analogen Gerbsäure, welche sich, nach Schwarz[1]), in den Blättern der rostfarbigen Alpenrose, *Rhododendron ferrugineum*, Familie der Ericeae findet.

Zusammensetzung der wasserfreien Säure $= C_{14}H_6O_7$, der wasserhaltigen $= 4(C_{14}H_6O_7) + 3HO$.

Zur Darstellung der Säure kocht man die Blätter mit Alkohol aus, destillirt den grössten Theil des letzteren ab und behandelt den Rückstand mit Wasser. Dabei scheidet sich ein grünes Gemenge von Wachs, Harz, Fett und Chlorophyll aus. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit, welche durch Eisenoxydsalze stark grün gefärbt wird, giebt mit neutralem essigsauren Blei einen gelben Niederschlag, der sich in verdünnter Essigsäure mit Hinterlassung einer grünlichgelben Substanz auflöst. Diese Lösung wird filtrirt und im Sieden mit basisch essigsaurem Blei gefällt. Der schön chromgelb gefärbte Niederschlag, bei

---

[1]) Sitzungsber. d. Akad. d. Wissensch. zu Wien, math. naturw. Cl. Juli 1852.

+ 100° C. getrocknet, entspricht der Formel $3(PbO . C_{14}H_6O_7) + PbO . HO$. Wird derselbe unter Wasser mit Schwefelwasserstoff zersetzt, die Flüssigkeit mit dem Schwefelblei zum Kochen erhitzt und kochend filtrirt, so erhält man eine dunkelgelbe Lösung, welche, im Chlorcalciumbade in einem Strome von Kohlensäure abgedampft, reine Rhodotannsäure hinterlässt. Diese giebt ein bernsteingelbes Pulver von säuerlich adstringirendem Geschmack. Mit Zinnchlorid giebt sie einen schön gelben Niederschlag, dessen Zusammensetzung nach dem Trocknen bei + 100° C. mit der Formel $10(2SnO_2 . C_{14}H_8O_9) + 7(SnO_2 . HO)$ übereinstimmt. Die wässerige Lösung der reinen Rhodotannsäure giebt beim Erwärmen mit Mineralsäuren einen gelben Niederschlag, welchen Schwarz, entsprechend dem Calluxanthin, Rhodoxanthin genannt hat. Im Vacuo über Schwefelsäure getrocknet, hat er folgende Zusammensetzung: $C_{28}H_{15}O_{17} + C_{14}H_7O_8 + C_{14}H_8O_9$ oder $2(C_{14}H_7O_8)HO$.

Ausser der Rhodotannsäure enthalten die Rhododendronblätter eine geringe Menge ätherisches Oel, welches dem Terpenthinöl ähnlich ist. In dem wässerigen Decocte derselben findet sich noch eine Säure, die alle Reactionen der Citronsäure zeigt, ohne jedoch zu krystallisiren, ferner Spuren von Ericolin und dunkel gefärbte Oxydationsproducte der Rhodotannsäure. *Wp.*

Rhodoxanthin s. Rhodotannsäure.

Rhoeadinsäure findet sich, nach Meier[1]), nebst Klatschrosensäure, Eiweiss, Gummi, Stärke, Harz, Wachs u. s. w. in den Klatschrosenblumen, *Flores rhoeados*, und bildet mit der ersteren den Farbstoff derselben. Zur Darstellung der Rhoeadinsäure kocht man den wässerigen Auszug der Blumen mit kohlensaurem Blei, filtrirt die überstehende Flüssigkeit, welche klatschrosensaures Blei enthält, ab, und zersetzt den Rückstand durch Digestion mit verdünnter Schwefelsäure. Oder man fällt den wässerigen Aufguss der Klatschrosen mit neutralem essigsauren Blei, wäscht den Niederschlag, zertheilt ihn in 70 procentigem Alkohol und erhitzt nach Zusatz von so viel verdünnter Schwefelsäure, dass ein Theil desselben unzersetzt bleibt, zum Kochen. Das Filtrat hinterlässt beim Abdampfen eine schön rothe Masse, welche, in Wasser gelöst, nochmals mit Bleizucker gefällt wird. Den Niederschlag befreit man durch kochendes Wasser von einem Gehalt an klatschrosensaurem Blei, zerlegt ihn dann wieder und wiederholt die obigen Operationen so lange, bis das heisse Wasser sich nicht mehr färbt. Endlich erhält man durch Abdampfen der bei Zersetzung des Bleisalzes mit Schwefelsäure gewonnenen Flüssigkeit die reine Rhoeadinsäure als glänzende, dunkelrothe, amorphe Masse.

Sie ist geruchlos und schmeckt rein sauer, löst sich in kaltem Wasser, auch in absolutem, kaltem Alkohol, aber nicht in Aether. Die Lösungen reagiren stark sauer. Ein Gran Rhoeadinsäure ist hinreichend, um eine Unze Wasser roth zu färben. Ist die Säure nicht frei von Klatschrosensäure, so bleibt beim Verdunsten der Lösung stets ein in Wasser unlöslicher, brauner Rückstand. An der Luft zieht die Rhoeadinsäure etwas Feuchtigkeit an, ohne jedoch zu zerfliessen, vom Lichte wird sie nicht verändert. Chlorgas färbt sie gelb und zersetzt sie zum

---

[1]) Buchner's Rep. Bd. XL, S. 325 ff.

Theil. Eben so wirkt verdünnte, heisse Salpetersäure. Concentrirte Schwefelsäure und Kalilauge verwandeln sie in eine schwarzbraune Masse, die in Kali löslich ist. Beim Erhitzen auf Platinblech zersetzt sie sich unter Aufblähen ohne sich zu entzünden. Ihre Lösung wird durch Leimsolution und Galläpfeltinctur nicht gefällt. Ihre Salze sind blaugrau, braun oder violett, die mit den Alkalien und alkalischen Erden sind in Wasser mehr oder minder leicht löslich und fast geschmacklos, die mit den schweren Metalloxyden entstehen durch Doppelzersetzung mit den Alkalisalzen. *Wp.*

Rhusma turcarum nennt man ein im Orient zur Wegnahme der Barthaare gebräuchliches Gemenge von Aetzkalk, Operment und Wasser, welches in Breiform aufgetragen wird. Zu demselben Zweck kann man, nach Bolley, auch das Calciumsulfhydrat anwenden, welches durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in Kalkbrei erhalten wird. *Wp.*

Ricinelaidin, syn. mit Palmin.

Ricinelaidinsäure, syn. mit Palminsäure.

Ricinölsäure, *acidum ricinolicum*, *acide elaïodique*, von Bussy und Lecanu zuerst beobachtet. Zusammensetzung nach Svanberg und Kolmodin und nach Bouis: $HO . C_{36}H_{33}O_5$, nach Saalmüller $HO . C_{38}H_{35}O_5$; vergl. auch Palminsäure Bd. VI, S. 27. Bussy und Lecanu stellten die Ricinölsäure aus dem bei der Ricinsäure, Art. Ricinusöl, erwähnten Destillationsrückstand durch Abkühlen desselben unter 0° C., Drücken der schmalzartigen Masse zwischen Fliesspapier, Auskochen des letzteren mit Weingeist und Verdampfen der Lösung dar.

Saalmüller bereitete sich die Ricinölsäure nach der für die gewöhnliche Oelsäure von Gottlieb angewendeten Methode (vergl. Bd. V, S. 649). In gleicher Weise bediente sich Svanberg und Kolmodin[1]) des Barytsalzes zur Darstellung der Säure. Bouis gewann sie aus dem Ricinolamid. Die Ricinölsäure ist bei gewöhnlicher Temperatur ein schwachgelbliches Oel, erstarrt unter — 6° in kugligen Aggregaten (Saalmüller), bei ungefähr 0° (Svanberg und Kolmodin), besitzt einen scharfen Geschmack, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und in Aether, röthet in alkoholischer Lösung Lackmus schwach, oxydirt sich an der Luft nicht (Saalmüller); specif. Gewicht bei 15° C. = 0,9400.

Die Verbindungen der Säure mit Basen ähneln den gewöhnlichen Seifen; die Alkalisalze lösen sich leicht in Wasser, die anderen Salze mehr oder weniger leicht in Alkohol, und sind daraus fast sämmtlich krystallisirt zu erhalten. Zum Theil lösen sie sich auch in Aether. An der Luft oxydiren sich die Salze nicht; im luftleeren Raum getrocknet sind sie wasserfrei. Sie werden dargestellt durch Fällen einer ammoniakalischen Lösung der Säure mit dem entsprechenden Chlormetall, vorausgesetzt, dass dieses nicht unlöslich ist wie Chlorsilber.

Ricinölsaures Aethyloxyd, $C_4H_5O . C_{38}H_{35}O_5$, durch Ein-

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLV, S. 431.

leiten von Salzsäuregas in die alkoholische Säurelösung gewonnen, ist ein weingelbes Oel, das nicht ohne Zersetzung destillirt werden kann (Saalmüller).

Ricinölsaurer Baryt, $BaO . C_{38} H_{35} O_5$ (Saalmüller), $BaO . C_{36} H_{33} O_5$ (Bouis, Svanberg und Kolmodin), krystallisirt aus der alkoholischen Lösung in weissen, sehr zart anzufühlenden Blättchen.

Ricinölsaures Bleioxyd, $PbO . C_{38} H_{35} O_5$ (Saalmüller), wurde durch Digestion der Säure mit überschüssigem Bleioxyd bei gelinder Wärme und Umkrystallisiren der Verbindung aus Aether dargestellt; es schmilzt bei 100° C. Die Fällung der ammoniakalischen Säurelösung mit Bleizucker gab keine constanten Resultate (Saalmüller).

Ricinölsaurer Kalk, $CaO . C_{38} H_{35} O_5$, bildet kleine weisse schuppige Krystalle, welche noch 1 Atom Wasser enthalten und bei 80° C. schmelzen (Saalmüller).

Ricinölsaure Magnesia, $MgO . C_{38} H_{35} O_5$, feine Nadeln.

Ricinölsaures Silberoxyd, $AgO . C_{38} H_{35} O_5$, nach Saalmüller, $AgO . C_{36} H_{33} O_5$ nach Bouis, Svanberg und Kolmodin vermittelst des salpetersauren Silberoxyds dargestellt, ist schwer von constanter Zusammensetzung zu erhalten.

Ricinölsaurer Strontian, $SrO . C_{38} H_{35} O_5$, kleine weisse Körner (Saalmüller).

Ricinölsaures Zinkoxyd, $ZnO . C_{38} H_{35} O_5$, desgleichen (Saalmüller).

Die Umwandlungen der Ricinölsäure als solcher sind nur wenig studirt; vergleiche darüber die Umwandlungen des Ricinusöles, welche meist als Umwandlungen des ricinölsauren Lipyloxyds anzusehen sind. *Ml.*

Ricinolamid, vergl. Verwandlungen des Ricinusöles durch Ammoniak S. 868.

Ricinomargaritsäure, syn. mit Ricinustalgsäure, vergl. Ricinusöl.

Ricinsäure, vergl. Ricinusöl.

Ricinstearinsäure s. Ricinusöl.

Ricinusöl. Als Ergänzung zu dem Bd. III. S. 101 Gesagten möge Folgendes hier Platz finden.

Als Ausdruck der Zusammensetzung dieses Oels hat Lefort [1]) aus seinen Bromirungs- und Chlorirungsversuchen die Formel: $C_{56} H_{52} O_8$ (?) abgeleitet.

Um das Auspressen der Samen zu erleichtern, soll man diese, nach Landerer, mit dem halben Gewicht Sägespähne oder Kleie vermischen. Ueber die Ausbeute des französischen und algierischen Ricinussamens an Oel hat Mayet [2]) Versuche angestellt; für medicinischen Gebrauch empfiehlt er nur kalt gepresstes Oel. Das specif. Gewicht

---

[1]) Compt. rend. T. XXXV, p. 734. — Journ. f. prakt. Chem. Bd. LVIII. S. 139. Journ. de pharm. [3] T. XXIII, p. 278 u. 342. — Liebig und Kopp Jahresber. f. 1852, S. 525. — [2]) Journ. de pharm. et de chim. [3] T. XXVI. p. 210. — Pharm. Centralbl. 1854, S. 765.

wird von de Saussure bei 12° C. zu 0,9699, bei 25° C. zu 0,9575, bei 94° C. zu 0,9081 angegeben.

Die Eigenschaft des Oeles, sich mit Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischen zu lassen, kann benutzt werden, um Beimengungen solcher Körper, die in dem einen oder anderen Medium weniger löslich sind, abzuscheiden und nachzuweisen.

Bei Gelegenheit einer ausführlicheren Untersuchung über die Reactionen der Oele verschiedenen Ursprungs führt Calvert [1]) an, dass das Ricinusöl mit Natronlauge von 1,34 specif. Gewicht schleimig und blassrosa, mit einem Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure bräunlich roth werde, mit verdünnter Natronlauge aber, sowie mit Schwefelsäure allein keine Färbung annehme.

Die laxirende Wirkung des Oels schrieb man einem scharfen Stoff der Kerne zu, welcher aber nach Guibourt [2]) so flüchtig ist, dass er bei dem Warmpressen entweicht (?, während doch das Oel seine purgirende Eigenschaft nicht verliert).

Henry Bower [3]) zieht aus seinen Experimenten den Schluss, dass die Ricinussamen einen amygdalinartigen und einen synaptasartigen Stoff enthalten, welche bei Gegenwart von Wasser auf einander reagiren und die Entstehung eines widrig riechenden, die Verdauungswerkzeuge stark afficirenden Stoffes veranlassen.

Die Ricinussynaptase isolirte Bower, indem er Ricinussamen mit Wasser zur Emulsion verrieb, derselben durch Schütteln mit Aether das Oel entzog und die rückständige wässerige Lösung mit Weingeist fällte. Die weissen Flocken wurden mit Alkohol auf einem Filter wiederholt ausgewaschen und unter dem Luftpumpenrecipienten getrocknet; sie lösen sich in Wasser zu einer sauer reagirenden Flüssigkeit, welche bei 100° C. coagulirt. Die Substanz vermag Amygdalin in bekannter Weise, wenn auch langsamer als die eigentliche Synaptase, zu spalten.

Um obige Reaction, die Bildung des widerlichen, giftigen Körpers, im menschlichen Organismus zu verhüten, wird gerathen, das gepresste Ricinusöl vor der Anwendung mit Wasser zu erwärmen, natürlich aber so, dass nicht das Oel selbst eine Veränderung erleidet und ranzig wird.

Das Ricinusamygdalin dürfte nur in sehr geringer Menge im Ricinussamen sich finden; weder über dieses noch über die Spaltungsproducte hat Bower etwas Näheres angegeben, und es könnte darum diese Reaction auch mit der des Myrosins auf die Myronsäure verglichen werden.

Soubeiran sucht den Grund in einem Harz, welches aus der Kalkseife des Ricinusöls durch Aether ausgezogen wird, doch hat er unterlassen, über die medicinische Wirkung dieses Harzes besondere Experimente anzustellen.

Das Ricinusöl ist als ein Gemenge verschiedener Lipyloxydverbindungen anzusehen, nämlich als ein Gemenge von Ricinstearin, Ricinin und Ricinolein; obgleich diese Fette durchaus noch nicht isolirt dargestellt worden sind, und wie wenig auch eine solche Annahme mit der

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. Bd. XLII. p. 202. — [2]) Berzelius' Jahresber. Bd. VI, S. 261. — Journ. de chim. et de med. Bd. I, p. 108. — [3]) Journ. de pharm. et de chim. [3] T. XXVII, S. 63.

Formel von Lefort sich verträgt, so erklären sich doch nach obiger Voraussetzung die mannigfachen Zersetzungen am einfachsten.

Verwandlungen des Ricinusöl. 1) Der atmosphärischen Luft dargeboten, absorbirt das Ricinusöl Sauerstoff, wird ranzig und trocknet in dünneren Lagen zu einem firnissartigen Ueberzug ein, was jedenfalls durch Oxydation des Ricinoleins erfolgt.

2) Der trockenen Destillation unterworfen, zersetzt es sich. Anfänglich gehen, wie Bussy und Lecanu zuerst bemerkten, ohne wahrnehmbare Gasentwickelung, flüchtige Oele, später fette Säuren über; nachdem $^1/_3$ abdestillirt ist, entwicklen sich plötzlich in grosser Menge brennbare Gase, frei von Kohlensäure, während der Rückstand blasig und elastisch ist.

a) Im Destillat fand Bussy[1]) hauptsächlich Oenanthol, Acrolein, Ricinus- und Ricinusölsäure, von denen die ersteren beiden durch Destillation mit Wasser abgeschieden wurden. Die Bildung des Oenanthols ist unzweifelhaft festgestellt worden durch Williamson[2]), Tilley[3]) und Bertagnini[4]). Die Natur eines aus dem flüchtigen Theil des Destillats bei — 18° bis — 20° C. krystallinisch sich abscheidenden Körpers[5]) ist noch nicht aufgeklärt. (Oenantholhydrat?)

Stanek[6]) glaubt, dass auch Acetaldehyd entstehe, indem Bouis unter den Destillationsproducten Essigsäure aufgefunden hat, und erklärt dann die Zersetzung der Ricinölsäure durch folgende Gleichung:

$$\underbrace{C_{36}H_{34}O_6}_{\text{Ricinölsäure}} + 2\,HO = 2\,\underbrace{C_{14}H_{14}O_2}_{\text{Oenanthol}} + 2\,\underbrace{C_4H_4O_2}_{\text{Aldehyd}}$$

das Wasser werde bei der Acroleinbildung frei. Bezüglich des Aldehyds und der Essigsäure ist indess nicht zu übersehen, dass die letztere sowohl bei der Destillation fetter Säuren (der Stearinsäure nach Heintz) als auch des Glycerins entsteht, ihre Bildung also unabhängig von dem Auftreten des Oenanthols stattfinden kann.

b) Der Rückstand ist blasig und elastisch, im Allgemeinen von einer Beschaffenheit, die sehr an den Leinölkaoutchouk von Jonas erinnert, welcher unter ähnlichen Bedingungen aus einem gleichfalls trocknenden Oel entsteht. Stanek hat die Zusamensetzung dieses Körpers studirt und hält ihn für eine Verbindung von Acryloxyd mit einer eigenthümlichen Säure, welche Berzelius Aporicinsäure genannt hat, Stanek aber mit „Pyroricinsäure" bezeichnet.

Pyroricinsaures Acryloxyd, $C_{42}H_{24}O_5 = C_6H_4O_2 . C_{36}H_{30}O_3$, wird folgender Weise dargestellt. Man unterwirft das Ricinusöl in Glasretorten auf offenem Feuer der Destillation, bis der Rückstand unter Gasentwickelung sich aufbläht; man nimmt dann vom Feuer, verschliesst die Retortenmündung und lässt abkühlen, worauf der Destillationsrückstand wiederholt in Alkohol aufgequellt, zwischen Leinwand gepresst, desgleichen mit Aether und endlich wieder mit

[1]) Compt. rend. T. XXI, p. 84. — Pharm. Centralbl. 1846, S. 169. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXI, S. 38. — Liebig und Kopp's Jahresber. 1847 und 1848, S. 565. — Pharm. Centralbl.. 1847, S. 297. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVII, S. 105. — Philos. Magaz. [3] T. XXXIII, p. 81. — Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLV, S. 306. — Pharm. Centralbl. 1848, S. 645. — Liebig und Kopp Jahresber. f. 1847 u. 1848, S. 566. — [4]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXV, S. 282. — [5]) Berzelius' Lehrbuch 5. Aufl., Bd. V, S. 522. — [6]) Pharm. Centralbl. 1854, S. 617, aus den Sitzungsberichten der Akademie der Wissenschaften zu Wien XII, S. 588. — Journ. f. prakt. Chemie LXIII, S. 144.

Alkohol behandelt wird. Die Zusammensetzung des bei 100° C. getrockneten kaoutchoukartigen Körpers entspricht obiger Formel.

Pyroricinsäure, $HO . C_{36} H_{30} O_3$, wird aus vorbeschriebener Verbindung durch Verseifen mit starken Basen gewonnen. Unter Entwickelung eines zimmtähnlichen, aber unangenehmen Geruchs löst sich die kaoutchoukartige Masse allmälig in kochender Kalilauge, und scheidet sich auf Zusatz von Chlornatrium als pyroricinsaures Natron ab. In der Unterlauge ist Glycerin nicht aufzufinden, sondern nur in geringer Menge ein braunes schmieriges Harz, was nach Analogie des Aldehydharzes aus dem Acryloxyd durch Einwirkung des Alkalis entstanden seyn dürfte. Die Natronseife wird in Wasser gelöst und mit Chlorcalcium gefällt, die Kalkseife getrocknet, durch Ausziehen mit Aether von Spuren öliger Materien befreit, und dann mit Salzsäure zersetzt. Behufs weiterer Reinigung löste Stanek die abgeschiedene Säure abermals in Kali, fällte mit Bleizucker, behandelte den Niederschlag mit Alkohol und Aether und zersetzte ihn schliesslich unter Alkohol durch Schwefelwasserstoff, worauf die Säure durch Verjagen des Weingeistes erhalten wurde. Die Pyroricinsäure ist dickflüssig, gelblich, unlöslich ih Wasser, löslich in Weingeist, Aether und Oelen, besitzt einen schwachen eigenthümlichen Geruch; einige Stunden bei 100° C. getrocknet, besteht sie aus $C_{36} H_{34} O_7$, verliert aber bei lange andauerndem Trocknen noch 5 Atom Wasser.

Bezüglich der Entstehung glaubt Stanek, dass die Ricinusölsäure bei der trockenen Destillation zum Theil, wie bereits angegeben, in Oenanthol und Aldehyd, zum Theil und unabhängig von dieser Zersetzung in Pyroricinsäure und Wasserstoff nach folgender Gleichung zerfalle:

$$\underbrace{C_{36} H_{34} O_4}_{\text{Ricinusölsäure.}} \ (?) = \underbrace{C_{36} H_{31} O_4}_{\text{Pyroricinsäure.}} + 3 H,$$

(Müsste wohl heissen: $C_{36} H_{34} O_6 = C_{36} H_{31} O_4 + 2 HO + H$.)

Pyroricinsaures Bleioxyd, $PbO . C_{36} H_{30} O_3$, ist, wie oben dargestellt, eine pflasterartige, in Wasser, Weingeist und Aether unlösliche Masse; scheint sich beim Trocknen allmälig zu oxydiren.

Pyroricinsaures Kali verwandelt sich, wenn mit überschüssigem Natronkalk auf 260° C. erhitzt, in sehr bemerkenswerther Weise fast vollständig in caprylsaures Salz, aus welchem die Caprylsäure durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure zu gewinnen ist. Nebenbei entsteht eine geringe Menge harzartiger Materie; Fettsäure konnte nicht gefunden werden, ebensowenig als Essigsäure. Stanek versinnlicht die Zersetzung durch folgende Gleichung:

$$\underbrace{C_{36} H_{31} O_4}_{\text{Pyroricinsäure.}} + 4 HO = 2 \underbrace{C_{16} H_{16} O_4}_{\text{Caprylsäure.}} + C_4 H_3$$

3) Durch Destillation mit Wasserdampf, welcher vor dem Einleiten in glühende Röhren überhitzt war, erhielt Scharling[1]) in der Vorlage ein Gemisch verschiedener fetter Säuren, welches auf Fliesspapier perlmutterglänzende Schuppen (von Ricinstearinsäure?) hinterliess. Fettsäure und Acrylverbindungen wurden nicht wahrgenommen.

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. L, S. 375. — Pharm. Centralbl. 1850, S. 700. — Liebig und Kopp Jahresber. f. 1850, S. 406.

4) Durch Ammoniak Bei länger andauernder Einwirkung einer alkoholischen (oder starken wässerigen) Lösung von Ammoniak auf Ricinusöl wird das ricinusölsaure Lipyloxyd gleich einem Aethyloxydsalz zersetzt; das Lipyloxyd nimmt Wasser auf und verwandelt sich in seinen Alkohol, das Glycerin, während andererseits ricinölsaures Ammoniumoxyd minus 2 HO das Ricinolamid liefert von der Zusammensetzung: $C_{36}H_{35}NO_4$ (Bouis [1]).

Das Ricinolamid scheidet sich in warzenförmigen Krystallaggregaten aus; man presst es von dem flüssigen Oel ab und krystallisirt es wiederholt aus Alkohol. Es ist eine weisse feste oder warzenförmig krystallinische Masse, schmilzt bei 66° C., brennt mit russender Flamme, löst sich nicht in Wasser, dagegen leicht in Alkohol und Aether. Mit kräftigen Säuren in Berührung zerfällt es schon in der Kälte unter Wasseraufnahme in Ricinölsäure und ein Ammoniaksalz, z. B. mit Schwefelsäure, nach der Gleichung:

$C_{36}H_{35}NO_4 + 3HO + SO_3 = C_{36}H_{34}O_6$ (Ricinöls.) $+ H_4NO \cdot SO_3$.

Aetzende Alkalien bewirken erst in höherer Temperatur eine Zerlegung des Ricinolamids, wobei der grösste Theil der Ricinölsäure sogleich weiter zersetzt wird und zwar unter Wasserstoffentwickelung zu Fettsäure, welche mit dem Alkali verbunden bleibt, und zu Caprylalkohol, welcher überdestillirt. Bouis stellt dafür folgende Gleichung auf:

$$\underbrace{C_{36}H_{34}O_6}_{\text{Ricinölsäure}} + 2(KO.HO) = \underbrace{2KO.C_{20}H_{16}O_6}_{\text{fettsaures Kali}} + \underbrace{C_{16}H_{18}O_2}_{\text{Caprylalkohol.}} + 2H.$$

Doch ist zu bemerken, dass diese Zersetzungsweise noch keineswegs als durchaus feststehend betrachtet werden kann; siehe weiter unten Zersetzung durch trockene Destillation und schmelzendes Kalihydrat.

5) Durch starke Basen und vorzüglich durch die fixen Alkalien wird das Ricinusöl in Gegenwart von Wasser analog den übrigen Fetten zersetzt; es bildet sich Glycerin und ein Gemenge von Seifen mit verschiedenen fetten Säuren, nämlich mit der Ricinstearinsäure, der Ricinsäure und der Ricinusölsäure, welche zuerst von Bussy und Lecanu [2]), dann von Laurent [3]) und in neuerer Zeit von vielen Anderen untersucht wurden.

a) Ricinstearinsäure, Ricinustalgsäure, *Acidum ricinostearicum*, *Acide stearoricinique* oder *margaritique*, Margaritinsäure. Zusammensetzung nach Laurent: $HO \cdot C_{35}H_{31}O_6$ (?).

Zur Darstellung dieser Säure soll man sich des warm ausgepressten Ricinusöles bedienen, da das durch Auskochen gewonnene Oel wegen des hohen Schmelzpunktes des Ricinostearins von diesem kaum Spuren enthält, man verseift es mit Kalilauge, salzt mit Chlornatrium aus und zersetzt die wiederholt gelöste und ausgesalzene Natronseife mittelst Salzsäure. Aus dem öligen Gemenge der fetten Säuren scheiden sich bei mittlerer Temperatur (15° C.) nach und nach Krystalle von Ricinostearin-

[1]) Compt. rend. T. XXXIII, S. 141. — Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXX, S. 303. — Journ. f. prakt. Chem. Bd. LIV, S. 46. — Pharm. Centralbl. 1851, S. 796. — Liebig und Kopp Jahresber. f. 1851, S. 444. — Institut., 1851, S. 258. — [2]) Berzelius' Lehrb. 5. Auflage, Bd. V, S. 430. — Journ. de Pharm. T. XIII, p. 57. — [3]) Berzelius' Jahresber. XVIII, S. 302. — Annal. de Chim. et de Phys. T LXVI. p. 178.

säure aus (etwa ein Fünfhundertstel des Oels), welche abgepresst und wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt werden.

Es sind farblose perlmutterglänzende, geschmeidige, der Margarinsäure sehr ähnelnde Blättchen, ohne Geruch und Geschmack. Sie schmelzen bei 130° C. (? die Melissinsäure mit 60 Atome Kohlenstoff schmilzt schon bei 88° bis 89° C.), destilliren in höherer Temperatur grösstentheils unverändert; sie lösen sich nicht in Wasser, dagegen in 3 Thln. siedendem Alkohol; die alkoholische Lösung röthet stark Lackmuspapier.

Die Salze gleichen denen der Stearinsäure; das Magnesiasalz ist in Alkohol auflöslich.

Die Existenz einer Säure von 130° C. Schmelzpunkt wird von Saalmüller [1]) geläugnet; derselbe glaubt, dass die genannten Chemiker saures Alkalisalz vor sich gehabt haben, da er nur eine bei 74° C. schmelzende, über 68° C. erstarrende fette Säure in geringer Menge fand. Ob diese Stearinsäure oder Palmitinsäure ist, oder ob je nach dem Oel die eine oder andere Säure auftritt, hat er unentschieden gelassen. Bei einer späteren Untersuchung [2]) fand Saalmüller eine fette Säure von der Zusammensetzung $2 HO . C_{60} H_{57} O_3$ und 51° C. Schmelzpunkt. Er gewann sie durch Abkühlen des Ricinusöles, Verseifen des gebildeten Absatzes, Abscheiden der fetten Säuren, Lösen derselben in $^1/_3$ Alkohol und wiederholtes Umkrystallisiren der durch starke Abkühlung gewonnenen Krystalle in salzsäurehaltigem Alkohol, was bis zur Constanz des Schmelzpunktes fortgesetzt wurde. Die Säure schied sich in weissen rundlichen Aggregaten, manchmal in Tafeln ab, zersetzte sich bei der trockenen Destillation unter Hinterlassung von Kohle und Bildung eines gelben Destillats von 54° C. Schmelzpuukt.

Die Salze dieser Säure hatten nichts Auffälliges; die Aetherverbindung, durch Einleiten von Salzsäure in die alkoholische Lösung der Säure dargestellt, schmolz bei 32° C. Das Kali- und Silberoxydsalz dienten zur Atomgewichtsbestimmung; das Barytsalz konnte nicht von constanter Zusammensetzung erlangt werden. Es stimmen übrigens auch weder die analytischen Resultate unter sich, noch mit der Formel, noch die Schmelzpunktsverhältnisse u. s. w. mit denen der genauer untersuchten fetten Säuren.

Nach Scharling's Analysen [3]) dürfte als feste fette Säure im Ricinusöl mit grösster Wahrscheinlichkeit die Palmitinsäure anzunehmen seyn, von welcher sich die Ricinstearinsäure dieses Chemikers in der Zusammensetzung nur durch 1 Aeq. Waserstoff mehr unterscheidet. Scharling kühlte Ricinusöl stark ab, presste das erhaltene Schmalz, krystallisirte es wiederholt aus Alkohol um, wodurch der Schmelzpunkt desselben auf 40° C. stieg und verseifte mit Natronlauge. Die abgeschiedene Säure schmolz bei 72° C. Aus dem öligen Theil erhielt Scharliug dieselbe Säure, indem er die Natronseife mit Bleizucker fällte, deu Niederschlag mit Aether macerirte, dann mit einer stärkeren Säure zersetzte und die fette Säure wiederholt umkrystallisirte.

Für das Silbersalz fand Scharling die Formel: $AgO . C_{32} H_{32} O_3$.

---

[1]) Liebig und Kopp Jahresber. 1847 u. 1848, S. 362. — Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIV, S. 108. — Pharm. Centralbl. 1847, S 929. — Journ. de Pharm. [3] T. XIII, p. 391. — [2]) Liebig und Kopp Jahresber. 1850, S. 403. — Silliman Journ. [2] T. VIII, p. 263. — [3]) Liebig und Kopp Jahresber. 1847 u. 1848, S. 564. — Journ. f. prakt. Chem. XLV, S. 434.

Die Säure war etwas flüchtiger als die Stearinsäure, mit welcher sie im Schmelzpunkt übereinkommt.

b) Ricinsäure, *acidum ricinicum.* Zusammensetzung: $C_{35}\,H_{32}\,O_6$ nach Laurent; $C_{35}\,H_{28}\,O_6$ (?) nach Bussy und Lecanu. Die von der Ricinstearinsäure abgepressten öligen Säuren werden bis — 6° C. abgekühlt, wobei sich unreine Ricinsäure abscheidet; man drückt diese unter 0° C. wiederholt zwischen Fliesspapier und löst sie dann in 1/3 Aether bei 20° C., bei dessen allmäliger Abkühlung unter 0° C. der grösste Theil der fetten Säure auskrystallisirt. Bussy und Lecanu erhielten sie auch dadurch, dass sie von den öligen Säuren den dritten Theil abdestillirten und das Destillat wie oben behandelten; in der Retorte bleibt die Ricinölsäure.

Die Ricinsäure bildet eine perlmutterglänzende krystallinische Masse, schmeckt beissend, ist unlöslich in Wasser, löst sich in Alkohol von 12° C. zu 3 Theilen, krystallisirt bei 0° C. daraus zum dritten Theil wieder aus, löst sich noch leichter in Aether und reagirt in diesen Lösungen sauer. Der Schmelzpunkt liegt bei 22° C.

Die Salze der Ricinsäure sind seifenartige Körper, die mit alkalischer Basis leicht löslich in Wasser, die mit Schwermetalloxyden unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Das Bleisalz reagirt in alkoholischer Lösung basisch; das Magnesiasalz desgleichen, krystallisirt bei freiwilliger Verdunstung in weissen glänzenden Nadeln.

Die Ricinsäure konnte von anderen Chemikern nicht gefunden werden, jedenfalls bedürfte sie noch weiterer gründlicherer Untersuchungen, ehe es möglich wird, sich irgend welche Vorstellung von ihrer Natur und ihrer Beziehung zu anderen fetten Säuren zu machen.

c) Ricinölsäure s. d. S. 863.

6) Schmelzende Alkalihydrate verändern das Ricinusöl in höchst eigenthümlicher Weise; die Ricinusölsäure zersetzt sich hauptsächlich in Fettsäure, welche mit dem Alkali verbunden bleibt, und in einen der Reihe der fetten Säuren zugehörigen Alkohol, von dem es noch nicht festgestellt ist, ob es Oenanthyl- oder Caprylalkohol (mit Caprylaldehyd) ist. Es wurde diese Reaction zuerst von Bouis (vergl. Ricinolamid), dann von Moschnin[1]), Railton[2]) und Wills[3]) studirt; sie ist hierauf Gegenstand einer Untersuchung für Bouis[4]) gewesen, dem in jüngster Zeit Cahours[5]), Squire[6]) und Limpricht[7]) gefolgt sind.

Für die in Frage stehende Zersetzung ist es gleichgültig, ob man die Alkaliseife der Ricinusölsäure, oder des ungetrennten Oeles, oder ob man das frische Oel selbst mit einem Ueberschuss von Kalihydrat behandelt; bei allmäligem Erhitzen bläht sich die Masse auf durch Ent-

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVII, S. 111. — Journ. f. prakt. Chem. LX, S. 207. — Chemic. Gazette 1853, p. 430. — Liebig und Kopp, Jahresber. 1853, S. 506. — [2]) Quart. Journ. of the Chem. Society T. VI, p. 205. — Liebig und Kopp Jahresbericht 1853, S. 507. — Journ. f prakt. Chem. Bd. LXI, S. 488. — [3]) Quart. Journ. of the Chem. Society T. VI, p. 307. — Journ. f. prakt. Chem. LXI, S. 259. — Annal. de Chim. et de Phys. [3] XLI, p. 103. — Pharm. Centralbl. 1854, S. 483. — Liebig und Kopp Jahresber. 1853, S. 509. — [4]) Compt. rend. T. XXXVIII, S. 935. — Pharm. Centralbl. 1854, S. 481. — Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXII, S. 265. — [5]) Compt. rend. T. XXXIX, S. 254. — Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXIII, S. 65. — [6]) Quart. Journ. of the Chem. Society T. VII, S. 108. — Pharm. Centralbl. 1855, S. 256. — [7]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCIII, S. 242. — Pharm. Centralb. 1855, S. 215.

wickelung von Wasserstoff; es gehen ferner Wasser und ein gelbliches Oel in die Vorlage über, begleitet von einem schwer condensirbaren Dampf; endlich treten grüne Zersetzungsproducte auf und bei weiterer Destillation würde nur kohlensaures Alkali in der Retorte gefunden werden. Um die näheren Zersetzungsproducte der Ricinusölsäure kennen zu lernen, darf man, nach Wills, nur so lange erhitzen, bis der Geruch der neuen Alkoholart bemerklich wird, worauf man das Ganze mit Wasser der Destillation unterwirft. Nach diesem Verfahren erhält man im Rückstand mit Kali verbunden Fettsäure, etwa den vierten Theil des angewendeten Oeles ausmachend, ferner eine der Oleinsäure und eine der Aethalsäure sehr ähnelnde Säure, während mit dem Wasser der neue Alkohol, ungefähr so viel als Fettsäure sich gebildet hat, übergeht. Bouis und Moschnin behaupten nach ihren Versuchen, dass der gebildete Alkohol der Caprylsäure zugehöre, also $C_{16}H_{18}O_2$ sey; Railton berechnet nach dem Siedepunkt der Dampfdichte und nach der Natur der Säure, in welche der erhitzte Alkohol durch Einleiten von Sauerstoff übergeht, die Formel des Oenanthylalkohols $C_{14}H_{16}O_2$, während Wills zwar auch vorzugsweise den letzteren Alkohol erhalten zu haben annimmt, aber doch glaubt, dass entweder verschiedene Ricinusölsorten oder verschiedene Behandlungsweisen desselben Oeles den einen oder anderen Alkohol erzeugen könnten. Die neueren Arbeiten von Bouis, Cahours und Squire halten die Bildung des Caprylalkohols aufrecht. Zur Stütze der verschiedenen Ansichten sind zahlreiche Verbindungen und Umwandlungsproducte des alkoholischen Productes dargestellt worden als: Capryloxydschwefelsäure, $HO.C_{16}H_{17}O.2SO_3$, und einige Salze derselben (Bouis, Moschnin) — Caprylbromür, $C_{16}H_{17}Br$; Moschnin — Oenanthyljodür, $C_{14}H_{15}I$, und mit Hülfe dessen Methylönanthyläther, $C_2H_3O.C_{14}H_{15}O$, Aethylönanthyläther, $C_4H_5O.C_{14}H_{15}O$, Amylönanthyläther, $C_{10}H_{11}O.C_{14}H_{15}O$ (Wills) — Chlorcalcium-Caprylalkoholat, in welcher der Caprylalkohol die Stelle des Krystallwassers vertritt, essigsaurer Capryläther, $C_{16}H_{17}O.C_4H_3O_3$, die Chlor- und Jodäthylverbindung, $C_{16}H_{17}Cl$ und $C_{16}H_{17}I$, Capryloxyd-Kali und -Natron, $KO.C_{16}H_{17}O$, und $NaO.C_{16}H_{17}O$, Caprylen, $C_{16}H_{16}$ und Capryl, $C_{16}H_{17}$ (Bouis). — Caprylamin, $\left.\begin{matrix}C_{16}H_{17}\\H\\H\end{matrix}\right\}N$, aus Capryljodür und alkoholischer Ammoniaklösung durch Erhitzen in verschlossenen Glasröhren (Cahours, Squire).

Für mehrere dieser Verbindungen sind ausser der procentischen Zusammensetzung, die Dampfdichten bestimmt worden, für die meisten die Siedepunkte mit grösserer oder geringerer Uebereinstimmung; der Siedepunkt des alkoholischen Körpers selbst wird von Allen fast genau zu 178° C. angegeben.

Man könnte nun meinen, dass schon diese einzige Zahl genüge, um über das Auftreten des Oenanthyl- oder Caprylalkohols endgültig zu entscheiden, da nach dem bekannten Gesetz der Siedepunktsdifferenzen, welche in homologen Reihen ein hinzutretendes Kohlenwasserstoffpaar C_2H_2 bewirkt, aus dem Siedepunkt des gründlichst studirten Weinalkohols oder vielleicht auch des Amylalkohols der Siedepunkt eines Alkohols von 14 oder 16 Atomen Kohlenstoff leicht zu berechnen ist. In der That ziehen diesen Umstand Railton und Wills

zu Gunsten ihrer Annahme an, indem sie den Siedepunkt des Oenanthylalkohols zu 176° C., den des Caprylalkohols zu 194° bis 195° C. berechnen. Aber auf diese Berechnungen ist kein zu grosses Gewicht zu legen; denn mannigfache Erfahrungen weisen darauf hin, dass die höheren Glieder einer homologen Reihe einen etwas niedrigeren Siedepunkt, als den aus der gewöhnlichen Differenz berechneten besitzen.

Anderer Seits lässt sich die, wie es scheint, ganz unzweifelhafte Bildung des Oenanthaldehyds bei der trockenen Destillation des Ricinusöles schwer mit dem Auftreten des Caprylalkohols in Einklang bringen, während man für den Oenanthylalkohol denselben Zusammenhang vermuthen könnte, als in jüngster Zeit zwischen mehreren Aldehyden und Alkoholen (Bittermandelöl und Benzoëalkohol, Cuminol und Cuminalkohol u. s. w.) aufgefunden worden ist.

Handelte es sich bis jetzt nur um die Art des Alkohols und musste man die alkoholische Natur dieses Zersetzungsproductes als ausgemacht ansehen, so wird die Sachlage noch weit complicirter durch die Mittheilungen Limpricht's, welcher den fraglichen Körper für Caprylaldehyd, $C_{16}H_{16}O_2$, hält. Die meisten Eigenschaften fand Limpricht zwar wie seine Vorgänger, allein das Verhalten zu sauren schwefligsauren Alkalien, womit das Destillat krystallinische Verbindungen analog dem Acetaldehyd liefert, und die Resultate der Elementaranalyse führten zu dem Schlusse, dass es Caprylaldehyd sey [1]).

Nicht minder räthselhaft ist es, dass die Ricinölsäure im Gegensatz zur gewöhnlichen Oleinsäure bei trockener Destillation keine Fettsäure liefert, wohl aber unter dem Einfluss schmelzender Alkalihydrate, während es sehr zweifelhaft ist, ob die von Bouis bei dieser Zersetzung vermuthete Aethalsäure (Olidinsäure) von der Ricinusölsäure ihren Ursprung nimmt.

Die Behandlung der Oelsäuren verschiedener Abstammung mit überschüssigem Alkalihydrat bei höherer Temperatur dürfte für die Geschichte derselben von einiger Bedeutung seyn; Rapsöl giebt ein sehr angenehm nach sogenannter Fruchtessenz (z. B. buttersaurem Amyloxyd) riechendes Destillat, wie es beim Ricinusöl anfänglich auch der Fall ist; die abgepresste Oelsäure der Stearinfabriken ein ähnliches Product, aber in geringerer Menge; Leinöl entwickelt viel Wasserstoff, einen starken Fischgeruch und endlich grüne Destillationsproducte (Müller). Das Destillat des Ricinusöles wird nach Müller's Versuchen nur zum geringeren Theil von zweifach schwefligsauren Alkalien gebunden.

7) Durch einen Strom trockenen Salzsäuregases wird das in absolutem Alkohol gelöste Ricinusöl bei schwacher Erwärmung so zersetzt, dass die fetten Säuren mit Aethyloxyd sich verbinden und Gly-

---

[1]) Als Obiges bereits gedruckt war, ist von Bouis eine Abhandlung in den Compt. rend. T. XLI, p. 603 erschienen, worin derselbe nachweist, dass das Ricinusöl oder die Ricinölsäure bei Einwirkung eines Alkalihydrats je nach den Umständen Caprylalkohol oder Caprylaldehyd geben kann. Wird nämlich Ricinusöl mit überschüssigem Aetzkali sehr rasch erhitzt, so dass das Alkali schmilzt, so entsteht unter Wasserentwickelung Caprylalkohol nebst fettsaurem Kali. Wird hingegen sehr langsam und nicht über 225°C. bis 230°C. erhitzt, so entsteht Caprylaldehyd, und in dem Maasse, als sich dieses bildet, enthält der Rückstand weniger fettsaures Alkali. Durch diese Beobachtung finden Limpricht's Angaben ihre Erklärung.

(Die Red.)

cerin frei wird, welches man durch Wasser ausziehen kann. Rochleder[1]).

8) In Berührung mit Brom und Chlor wird das Ricinusöl dicklich, ohne Färbung anzunehmen; es sollen durch Substitution von Wasserstoff, nach Lefort, entstehen:

Bromricinusöl $= C_{56} \left.\begin{matrix} H_{49} \\ Br_3 \end{matrix}\right\} O_8$ und Chlorricinusöl $= C_{56} \left.\begin{matrix} H_{49} \\ Cl_3 \end{matrix}\right\} O_8$.

9) Durch salpetrige Säure verwandelt sich die Oelsäure des Ricinusöles in Ricinelaidinsäure oder Palminsäure (vergl. diesen Artikel Bd. VI, S. 27).

10) Durch schweflige Säure sollte, nach Boudet, dieselbe Umwandlung wie durch salpetrige Säure bewirkt werden, was jedoch mehrfach und neuerdings durch Saalmüller nicht beobachtet werden konnte. Vergl. hierüber Bd. V, S. 651 und weiter unten: Curcasöl, Einwirkung der schwefligen Säure.

11) Chromsäure wirkt energisch zersetzend. Indem Arzbächer[2]) das Ricinusöl mit einem Gemisch von doppelt-chromsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure behandelte, entwickelten sich saure, stechend riechende Dämpfe und bildete sich ein saures mit Oeltröfchen bedecktes Destillat. Die Oeltröpfchen bestanden aus Oenanthylsäure und wenig Valaldehyd; die wässerige Flüssigkeit war eine Lösung von Valeriansäure, welche durch das Barytsalz constatirt wurde, und Valaldehyd.

12) Salpetersäure (käufliche mit dem gleichen Theil Wasser verdünnt) reagirt anfänglich lebhaft auf Ricinusöl; doch wird die Einwirkung bald ruhiger. Im Destillat findet man Oenanthylsäure, in der Retorte Korksäure. Tilley[3]).

Anhang zum Art. Ricinusöl.

Das Curcasöl, *huile de Médicinier*, scheint nicht nur seiner Abstammung, sondern auch seiner chemischen Natur nach in sehr nahe Beziehung zum Ricinusöl zu stehen, und möge darum hier eine kurze Mittheilung der neuerlichst von Bouis[4]) gelieferten Untersuchung Platz finden.

Das Curcasöl wird aus Früchten der *Jatropha Curcas*, einer Euphorbiacee, durch Pressen gewonnen; die Früchte, *Médiciniers* oder *Noisettes purgatives* genannt, geben im ungeschälten Zustand etwa 37 Proc., im geschälten 50 Proc. Oel, das mild und geruchlos ist, langsam Sauerstoff absorbirt und dabei farblos und hell wird. In Berührung mit Untersalpetersäure wird es teigig, in der Hitze zersetzt es sich in Acrolein, Fettsäure und andere fettige, ölige Producte.

Mit Natron erzeugt es eine feste Seife, aus welcher ein bei gewöhnlicher Temperatur schmalzartiges Gemenge mehrerer fetten Säuren abgeschieden werden kann. Bouis hat sich besonders mit der festen fetten Säure beschäftigt und sie unter dem Namen Isocetinsäure beschrieben. Ihre Zusammensetzung wurde zu $HO \cdot C_{30}H_{29}O_3$ gefunden, ihr Schmelzpunkt bei 55° C., der Erstarrungspunkt bei 53° C., in

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LIX, S. 260. — [2]) Annal. Chem. u. Pharm. Bd. LXXIII, S. 199. — Pharm. Centralbl. 1850, S. 273. — Liebig und Kopp Jahresbericht 1850, S. 406. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXIX, S. 169. — Berzelius' Jahresber. Bd. XXII, S. 290. — [4]) Compt. rend. T. XXXIX, p. 923. — Pharm. Centralbl. 1854, S. 913.

ihren Eigenschaften kommt die Säure mit der Palmitinsäure fast durchaus überein. Isocetinsäure wurde sie genannt, weil sie mit der von Heintz im Wallrath früher angenommenen Cetinsäure isomer ist — es findet auch Isomerie statt mit Hardwick's Cassiasäure, welche bei 56⁰ C., mit Borck's Stillistearinsäure, welche bei 61⁰. bis 62⁰ C, mit Eichhorn's Solanostearinsäure, welche bei 50⁰ C. schmilzt.

Isocetinsaures Aethyloxyd, $C_4 H_5 O . C_{30} H_{29} O_3$, in gewöhnlicher Weise dargestellt, schmilzt in der warmen Hand, erstarrt bei 21⁰ C. durchsichtig krystallinisch.

Isocetinsaures Silberoxyd, $AgO . C_{30} H_{29} O_3$, löst sich leicht in kochendem Alkohol, schmilzt für sich erwärmt.

Isocetamid, $C_{30} H_{29} O_2, H_2 N$, bildet sich durch Einwirkung einer alkoholischen Ammoniaklösung auf das Curcasöl, allmälig bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Erhitzen in verschlossenen Röhren — ist eine weisse, krystallinische Substanz, welche bei 67⁰ C. schmilzt (Ricinolamid bei 66⁰ C.), im Weingeist und Aether, nicht in Wasser sich löst.

Der Curcasölsäure giebt Bouis die Formel $HO . C_{36} H_{33} O_5$, dieselbe ist bei — 10⁰ C. noch flüssig; mit Bleioxyd wurde ein saures Salz: $PbO . C_{36} H_{33} O_5 + HO . C_{36} H_{33} O_5$ und ein neutrales, $PbO . C_{36} H_{33} O_5$, beide löslich in Aether, dargestellt.

Durch schweflige Säure wird das Curcasöl allmälig so zersetzt, dass sich Isocetinsäure ausscheidet; jedenfalls verwandelt sich die schweflige Säure an der Luft in Schwefelsäurehydrat und bedingt so allmälig eine sogenannte saure Verseifung. Es dürfte diese Beobachtung wichtig seyn für die Beurtheilung vermeintlicher Elaidinbildung durch erwähntes Reagens; vergl. oben Ricinusöl, Veränderung durch schweflige Säure. *Ml.*

Ricinusölsäure, syn. mit Ricinölsäure s. d.

Ricinussäure i. e. Ricinsäure.

Ricinustalgsäure, syn. mit Ricinstearinsäure.

Riechessig, Räucheressig, Gewürzessig, nennt man Essig, welcher durch Digestion mit verschiedenen aromatischen Substanzen bereitet und besonders in Krankenzimmern zum Räuchern gebraucht wird, indem man davon etwas auf ein heisses Blech oder einen heissen Stein giesst. Die Preussische Pharmacopoe giebt folgende Vorschrift: Rosmarin, Salbei, Pfeffermünze, von jedem 2 Unzen, Gewürznelken, Zittwerwurzel, Angelikawurzel von jedem ½ Unze, werden zerschnitten mit 6 Pfund rohem Essig einige Tage in Berührung gelassen, und dann ausgepresst. Die Vorschrift der Hannoverschen Pharmacopoe ist diese: Wermuth, Rosmarin, Salbei, Pfeffermünze, von jedem 2 Unzen, Gewürznelken, Zittwerwurzel, von jedem ½ Unze, Essig 8 Pfd. Nach gehöriger Maceration wird ausgepresst und die Flüssigkeit mit 4 Unzen Rosmarinspiritus vermischt. *Wp.*

Riechsalz nennt man das kohlensaure Ammoniak oder ein Gemenge von 2 Thln. Salmiak mit 1 Thl. kohlensaurem Kali, aus dem sich kohlensaures Ammoniak entwickelt. Zuweilen fügt man dem Gemenge noch einige Tropfen Citronöl hinzu. Es dient zur Belebung, indem man auf ein damit gefülltes Fläschchen riecht. *Wp.*

Ringelblumenschleim s. Calendulin.

Rinmann's Grün (Kobaltgrün, zuweilen auch grüner Zinnober), ist eine Verbindung von Kobaltoxydul mit möglichst eisenfreiem Zinnoxyd in willkürlicher Mengung der Bestandtheile, dasselbe wird erhalten durch Mischen der salpetersauren Salze, Abdampfen und Glühen, oder durch Mischen der schwefelsauren Salze, Fällen mit Lösung von kohlensaurem Natron, Auswaschen des Niederschlags und heftiges Glühen. Es ist eine zwar dauerhafte, aber wenig feurige grüne Farbe, die nicht vielen Eingang in die Praxis fand. *B—y.*

Ripidolith, ein zum Chlorit-Geschlechte gehöriges Mineral. Man sehe hierüber den Artikel Pennin. *Th. S.*

Rivulin nennt Braconnot eine schleimige gallertartige Substanz, welche man in Auflösung erhält, wenn die *Rivularia tubulosa*, eine Süsswasserconferve, längere Zeit mit Wasser in Berührung gelassen wird. Am Boden setzen sich grüne Kügelchen und kohlensaurer Kalk ab. Beim Abdampfen der Lösung bleibt das Rivulin als eine durchsichtige, schwer zerreibliche, luftbeständige Masse zurück, die wie Gummi mit Wasser eine schleimige, klebende Flüssigkeit giebt und von Salpetersäure in Oxalsäure verwandelt wird. *Wp.*

Robiniensäure findet sich, nach Reinsch[1]), in der Robinien- oder sogenannten Akazien-Wurzel an Ammoniak gebunden. Das Ammoniaksalz scheidet sich aus, wenn man ein filtrirtes Decoct der Wurzel zur Syrupsconsistenz abdampft und einige Zeit stehen lässt. Es ist geruch- und geschmacklos, neutral, in 20 bis 30 Thln. Wasser löslich, und giebt mit Chlorcalcium, Chlorbarium, salpetersaurem Silberoxyd, schwefelsaurem Eisenoxydul, basisch essigsaurem Bleioxyd und salpetersaurem Quecksilberoxydul mehr oder minder copiöse Niederschläge. Die Säure wird aus dem Quecksilbersalze durch Schwefelwasserstoff abgeschieden. Nachdem sie zum Syrup eingedampft worden, verwandelt sie sich auf Zusatz von absolutem Alkohol in Krystallnadeln. Weiter ist nichts von ihr bekannt. *Wp.*

Roccellin s. Roccellsäure.

Roccellinin[1]). Ein indifferenter Körper, welcher von Stenhouse aus der *Roccella tinctoria* von Cap der guten Hoffnung dargestellt ist; seine Zusammensetzung ist nach Stenhouse $C_{38}H_{17}O_{15}$. Strecker nimmt als wahrscheinlicher die Formel $C_{18}H_8O_7$ an, und vermuthet, dass dieses Roccellinin neben Orsellinsäure aus Beta-Orsellsäure entstehe, welche letztere sich neben dem Roccellinin in der Flechte fand, aber in geringerer Menge als dieses:

$$\underbrace{C_{34}H_{16}O_{15}}_{\text{Beta-Orsellsäure}} = \underbrace{C_{16}H_8O_8}_{\text{Orsellinsäure}} + \underbrace{C_{18}H_8O_7}_{\text{Roccellinin.}}$$

Zur Darstellung des Roccellinins wird die Flechte mit Wasser und etwas Kalk, wie früher bei der Orsellsäure (s. Bd. V. S. 749) ge-

---

[1]) Jahrb. f. prakt. Pharm. Bd. XI, S. 423. — [1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVIII, S. 69 u. S. 110. — Journ. f. prakt Chem. Bd. XLV, S. 180. — Pharm. Centralbl. 1848, S. 316 und 1849, S. 120. — Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1847 und 1848, S. 780 ff.

nauer angegeben ist, ausgezogen; der aus der durchgegossenen Flüssigkeit mit Salzsäure erhaltene Niederschlag wird nach dem Trocknen längere Zeit mit starkem Alkohol gekocht, um alle Orsellsäure in die Aethylverbindung zu verwandeln, während das Roccellinin unverändert bleibt. Die Flüssigkeit wird zur Trockne abgedampft, und sodann aus dem Rückstand durch Behandeln mit Wasser der Orsellsäureäther ausgezogen. Das zurückbleibende Roccellinin wird in einer grossen Menge kochenden Alkohols gelöst, aus welcher Lösung es sich beim Erkalten in Krystallen absetzt; durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Behandeln mit Thierkohle wird die Substanz in weissen haarförmigen Krystallen erhalten, welche sich nicht in Wasser, und kaum in kaltem Alkohol oder Aether lösen; selbst von kochendem Weingeist bedürfen sie einer grösseren Menge zur Lösung.

Das in Wasser vertheilte Roccellinin wird durch eingeleitetes Chlorgas selbst auch bei längerer Einwirkung nicht merkbar verändert. Salpetersäure greift es in der Kälte nicht an, verwandelt es aber beim Kochen in Oxalsäure. Auch beim Kochen mit den reinen und den erdigen Alkalien wird es nicht zersetzt, und es bildet sich hierbei namentlich keine Kohlensäure. Durch eine Lösung von unterchlorigsaurem Kalk wird es gelblichgrün gefärbt; zeigt sich hierbei eine röthliche Farbe, so rührt sie von etwas beigemengter Orsellsäure her.

Das Roccellinin scheint mit den Basen Verbindungen einzugehen, bis jetzt konnte aber keine von constanter Zusammensetzung erhalten werden. Es löst sich in den fixen Alkalien, wie in Ammoniak; die letztere Lösung hinterlässt beim Abdampfen reines Roccellinin ohne eine Spur von Ammoniak. Durch Kochen des Körpers mit Baryt, Kalk oder Magnesia konnten Verbindungen erhalten werden, aber diese so wie selbst die krystallinische Verbindung, welche durch Kochen von frisch gefälltem kohlensaurem Baryt mit Roccellinin dargestellt war, zeigte bei verschiedenen Bereitungen wechselnde Zusammensetzung. Die Lösungen des Roccellinins werden nicht durch neutrales oder basisches essigsaures Bleioxyd, noch durch salpetersaures Silberoxyd gefällt. Eine Verbindung des Roccellinins mit Aethyloxyd durch Behandlung der alkoholischen Lösung mit Salzsäure konnte nicht dargestellt werden. *Fe.*

Roccellsäure, Roccellin[1]). Eine in der *Roccella tinctoria* enthaltene organische Substanz, welche von Heeren entdeckt und als Roccellsäure bezeichnet, später von Kane untersucht und Roccellin genannt ward; zuletzt hat Schunck diesen Körper dargestellt und untersucht. Die Substanz ist eine schwache, den fetten Säuren nahe stehende, doch wesentlich von ihnen verschiedene Säure; ihre Zusammensetzung wird nach einer Analyse von Liebig zu $C_{16}H_{15}O_4$ angenommen, Kane nahm später die Formel $C_{26}H_{24}O_6$ an, und nach Schunck ist die Substanz $= C_{24}H_{23}O_6$ oder vielmehr $HO . C_{24}H_{22}O_5$. Mit Sicherheit lässt sich nicht angeben, welche Formel die richtigere ist, da krystallisirbare Verbindungen bis jetzt nicht dargestellt, und auch die Zersetzungsproducte nicht näher untersucht sind.

Die Roccellsäure ist von Schunck aus der Flechte von Angola

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd, LXI, S. 66 u. S. 78. — Journ. f. prakt. Chem Bd. XXXVIII, S. 449 u. S. 459. — Pharm. Centralbl. 1846, S. 801 u. S. 808. — Philos. Mag. and Journ. of scienc. [3], Vol. XXIX, p. 261.

und Madagascar dargestellt, die er als eine Varietät *fuciformis* bezeichnet.

Zur Darstellung der Säure wird die Flechte durch Digeriren mit concentrirtem kaustischem Ammoniak ausgezogen, dann mit Salzsäure gefällt, und der Niederschlag, welcher neben Roccellsäure Erythinsäure enthält, wiederholt mit Wasser ausgekocht, um die letztere zu entfernen, wobei Roccellsäure zurückbleibt, welche nach dem Trocknen in Alkohol oder Aether gelöst, und durch Verdunstenlassen der Flüssigkeit krystallisirt erhalten wird. Um die in dem ammoniakalischen Auszug erhaltene Säure zu trennen, kann die Flüssigkeit auch mit Chlorcalcium gefällt werden; der Niederschlag wird nach dem Auswaschen mit Salzsäure zersetzt, und die zurückbleibende Roccellsäure nach dem Trocknen durch Lösen in Alkohol oder Aether gereinigt.

Nach Schunck ist durch Ausziehen mit Ammoniak weniger leicht eine farblose Roccellsäure zu erhalten; man soll, nach ihm, die Flechte zuerst mit Wasser auskochen, und dann nach dem Trocknen mit siedendem Alkohol ausziehen; aus der dunkel smaragdgrünen Flüssigkeit setzt sich beim Erkalten eine fettige Substanz in grünlichen Flocken ab; die hiervon abfiltrirte Lösung wird zur Trockne abgedampft, der Rückstand zuerst wiederholt mit Wasser ausgekocht, und zuletzt mit Alkohol behandelt. Die Flüssigkeit giebt nun auf Zusatz von in Weingeist gelöstem essigsauren Bleioxyd einen Niederschlag von roccellsaurem Bleioxyd, welches durch wässerige Salpetersäure zersetzt wird; die nach dem Abwaschen mit Wasser zurückbleibende Säure wird in siedendem Alkohol gelöst, und die Lösung mit Thierkohle behandelt, worauf beim Erkalten und Abdampfen reine Roccellsäure erhalten wird.

Die Säure krystallisirt in feinen weissen seideglänzenden Nadeln, welche unter dem Mikroskop als quadratische Tafeln erscheinen; sie ist geruch- und geschmacklos, und selbst in siedendem Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löst sie sich leicht, besonders in der Wärme; von kochendem Alkohol bedarf sie nur 1,8 Thle. zur Lösung; die Lösung reagirt schwach sauer; beim Erkalten der siedenden Lösungen krystallisirt die Säure in kurzen Nadeln; etwas grösser werden die Krystalle beim langsamen Verdunsten der kalten alkoholischen Lösung an der Luft erhalten. Die Roccellsäure schmilzt, ohne an Gewicht zu verlieren, bei 130° C., bei 122° C. erstarrt sie wieder krystallinisch; bei stärkerem Erhitzen in einem Glasrohr bildet sich wenig eines öligen Destillats, welches beim Erkalten krystallinisch wird, nach wiederholtem Erhitzen aber flüssig bleibt. Beim Erhitzen an der Luft entzündet sich die Säure und brennt wie ein Fett.

Die Roccellsäure verhält sich wohl den fetten Säuren ähnlich, sie ist aber eine viel schwächere Säure; über die Zusammensetzung ihrer Salze sind nur wenige unvollständige Angaben vorhanden, die noch dazu nicht übereinstimmen. Die Roccellsäure bildet mit den reinen Alkalien in Wasser lösliche Verbindungen, sie zersetzt beim Sieden selbst die kohlensauren Alkalien, und treibt die Kohlensäure aus. Uebergiesst man die Säure mit Kalilauge, so verbindet sie sich mit der Base und schwillt zu einer gelatinösen Masse auf, ohne sich in der Lauge zu lösen; die Verbindung löst sich aber leicht in reinem Wasser. Die wässerige Lösung von roccellsaurem Alkali schäumt beim Schütteln wie Seifenlösung, sie giebt beim Abdampfen eine krystallinische seifenartige Masse. Die

Säure löst sich auch in reinem, wie in kohlensaurem Ammoniak; beim Abdampfen der ammoniakalischen Lösung bleibt ein firnissartiger Rückstand. Eine concentrirte Lösung des neutralen Ammoniaksalzes löst in der Wärme noch bedeutende Mengen von Roccellsäure, wobei sich ein saures Salz zu bilden scheint.

Die neutrale ammoniakalische Lösung der Roccellsäure wird durch Chlorbarium und Chlorcalcium, so wie durch neutrales essigsaures Bleioxyd, und durch salpetersaures Silberoxyd gefällt; die alkoholische Lösung der freien Säure wird durch essigsaures Bleioxyd, aber nicht durch salpetersaures Silberoxyd gefällt.

Das in weissen Flocken sich abscheidende Bleisalz hat, nach Schunck, die Zusammensetzung $2 PbO . C_{24} H_{22} O_5$; es wäre also ein basisches Salz, welches für $1 HO$ der Säure $2 PbO$ enthielte (Schunck).

Das Kalksalz ist weiss, in Wasser unlöslich, es enthält 15,9 Proc. Kalk (Heeren), wonach es bei der Formel von Liebig die Zusammensetzung $CaO . C_{16} H_{15} O_4$ haben würde, nach der Formel der Säure von Schunck berechnet sich aus dieser Zahl keine einfache Formel.

Das roccellsaure Silber ist weiss, es wird beim Kochen mit Wasser braun, ohne dass aber eine vollständige Reduction erfolgt.

Goldchlorid wird von der alkoholischen Lösung der Roccellsäure nicht reducirt. *Fe.*

Rocheller Salz, nach Rochelle, dem Wohnorte des Entdeckers Seignette so genannt, heist das weinsteinsaure Natron-Kali. S. d. Art. *Wp.*

Rösten, Röstung, ein besonderer metallurgischer Process, welcher zum Zwecke hat, Erze oder metallurgische Producte bis zu einem solchen Wärmegrade zu erhitzen, bei welchem noch keine Schmelzung derselben eintritt, der aber gross genug ist, um dieselben in einem darüber geleiteten Strome von reiner, oder mit anderen Gasarten — Chlor, Kohlenoxyd, Wasserdampf u. s. w. — gemengter atmosphärischer Luft gewisse chemische Veränderungen erleiden zu lassen. Diese Veränderungen eines oder mehrerer der Bestandtheile eines gerösteten Körpers können hauptsächlich bestehen: 1) in einer Verbindung mit Sauerstoff (Oxydation), 2) in einer Verbindung mit Chlor (Chloration), 3) in einer Entziehung von Sauerstoff (Desoxydation, Reduction), 4) in einer Verflüchtigung, in Folge einer durch den Röstprocess bewirkten Oxydation, Chloration oder Reduction, oder auch nur in Folge der erhöhten Temperatur und der Einwirkung, welche Gasströme auf gebundene, mehr oder weniger flüchtige Stoffe ausüben. Je nachdem die eine oder die andere dieser chemischen Veränderungen bezweckt wird, nennt man das Rösten ein oxydirendes, chlorirendes, reducirendes oder verflüchtigendes. Da letzteres oft zugleich oxydirend, chlorirend oder reducirend ist, so kann es in diesen Fällen auch zu einer der drei erstgenannten Röstarten gerechnet werden. — Die Wirkung jeder dieser Arten des Röstens wird begreiflicher Weise am schnellsten eintreten und am vollständigsten vor sich gehen, wenn der zu röstende Körper vorher gepulvert wurde, minder schnell und vollständig, wenn man ihn in mehr oder weniger grossen Stücken anwendet, und am schwierigsten und unvollständigsten, wenn diese Stücke nur eine geringe Porosität besitzen. Auch wird es diese Wirkung begünstigen, wenn der chemisch

einwirkende Gasstrom sich mit solcher Geschwindigkeit bewegt, dass der durch Zersetzung unbrauchbar gewordene Theil desselben, sowie die durch die Röstung etwa gebildeten gasförmigen Verbindungen schnell genug entfernt werden, um neuen Quantitäten des brennbaren Gases Platz zu machen. Bei der Röstung pulverförmiger Körper ist es zugleich von Wichtigkeit, dass die Oberfläche ihrer Gesammtmasse, durch Umrühren oder ähnliche mechanische Mittel, von Zeit zu Zeit verändert wird, damit, weil an solchen Stellen die stärkste Einwirkung des Gasstromes stattfindet, stets neue Partikel dieser Einwirkung ausgesetzt werden. Endlich darf die bei der Röstung angewendete Temperatur keinen solchen Grad erreichen, dass die Röstmasse dadurch zusammensintert oder gar theilweise schmilzt, in Folge dessen sie durch den Gasstrom weniger leicht verändert werden würde. Folgende vier Beispiele werden dazu dienen, das Wesentliche der vorgedachten vier Arten des Röstens näher anschaulich zu machen.

Eine oxydirende Röstung ist es, wenn z. B. Magneteisenstein (Eisenoxyd-oxydul) bis zum starken Glühen erhitzt wird, während ein Strom von atmosphärischer Luft darüber streicht, wodurch sich nach und nach das in diesem Erze enthaltene Eisenoxydul in Eisenoxyd umwandelt.

Eine chlorirende Röstung findet statt, wenn z. B. Silbererze in einem Strome von Chlorgas oder Salzsäuregas erhitzt werden. Es ist hierbei gleichgültig, ob das Silber in denselben als metallisches Silber, Silberoxyd oder Schwefelsilber vorhanden ist, denn in allen diesen Fällen wird Silberchlorid, Ag Ͼl, gebildet.

Eine reducirende Röstung nennt man es, wenn z. B. über glühendes Nickeloxyd ein Strom von Kohlenoxydgas oder Kohlenwasserstoff geleitet wird. Es entsteht hierbei metallisches Nickel und im ersten Falle Kohlensäure, im anderen Kohlenoxyd und Wasser. Auch ist es eine reducirende Röstung, wenn man einen Strom der genannten Gasarten bei erhöhter Temperatur über gewisse Metallsalze, z. B. schwefelsaure oder arseniksaure Oxyde, leitet, wodurch sich Schwefel- und Arsenikmetalle bilden.

Eine verflüchtigende Röstung kann, wie bereits oben bemerkt, unter verschiedenen Umständen vor sich gehen, nämlich:

a) In Folge einer Oxydation. Röstet man z. B. ein Schwefelmetall in atmosphärischer Luft, so wird, je nach den näheren Umständen, ein mehr oder weniger grosser Theil des Schwefels zu schwefliger Säure und Schwefelsäure oxydirt und in Gestalt dieser Verbindungen verflüchtigt, während entweder reines Metall, Metalloxyd, schwefelsaures Metalloxyd oder auch ein Gemenge der letzteren beiden zurückbleibt. Die verschiedenen Metalle zeigen hierin ein verschiedenes Verhalten, welches ausserdem noch durch den beim Rösten angewendeten Hitzgrad und andere Umstände modificirt wird. Das Nähere hierüber sehe man in Scheerer's Lehrbuch der Metallurgie Bd. I, S. 11 — 14.

b) In Folge einer Chloration. Eine verflüchtigende Röstung dieser Art ist es, wenn z. B. eisenhaltige Silbererze chlorirend geröstet werden, wobei sich, während Silberchlorid gebildet wird, ein Theil des Eisens als Eisenchlorid, Fe_2 $Ͼl_3$, verflüchtigt. Enthalten solche Erze zugleich Arsenik, Antimon, Zink, Zinn, Wismuth, Quecksilber, Chrom

oder Schwefel, so bilden sich auch flüchtige Verbindungen des Chlors mit diesen Körpern.

c) In Folge einer Reduction. Werden z. B. zinkoxydhaltige Eisenerze in einem Strom von reducirenden Gasarten, wie Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoff, erhitzt, so entsteht ausser metallischem Eisen auch metallisches Zink, welches sich bei hinreichend hoher Temperatur als solches verflüchtigt. Bei der reducirenden Röstung von arseniksauren und arsenigsauren Oxyden entweicht ein Theil des Arseniks in metallischer Gestalt. Ein ähnlicher Vorgang findet statt, wenn antimon-, tellur-, selen- oder schwefelsaure Verbindungen reducirend geröstet werden.

d) In Folge der erhöhten Temperatur und der Einwirkung, welche Gasströme auf gebundene, mehr oder weniger flüchtige Stoffe ausüben. Eine solche Röstung findet statt, wenn z. B. wasser- oder kohlensäurehaltige Erze bei Luftzutritt erhitzt werden, wobei sich Wasser und Kohlensäure verflüchtigen. Die Erfahrung lehrt, dass dieses Austreiben der Kohlensäure (wenigstens bei kohlensaurem Kalk, Baryt u. s. w.) leichter vor sich geht, wenn die Erhitzung der betreffenden Substanzen in einem Strome von Wasserdampf, als wenn dieselbe in atmosphärischer Luft geschieht. Auch das Erhitzen solcher Erze und mineralischen Substanzen, aus denen nur hygroskopisch gebundenes Wasser verflüchtigt wird, kann zu dieser Art von verflüchtigender Röstung gerechnet werden. Man pflegt diese Operation in der Praxis Brennen oder Calciniren zu nennen, obwohl letzterer Ausdruck nicht ganz passend ist, da Calciniren (Verkalken) ursprünglich soviel wie Oxydiren bedeutet.

Das Rösten wird — sowohl bei der Gewinnung der Metalle im Grossen (man s. die Gewinnung des Bleies, Eisens, Kupfers, Silbers u. s. w.) als bei dem Probiren ihrer Erze — in der Regel als ein vorbereitender Process angewendet, worauf die Schmelzung folgt.

Das im Grossen ausgeführte Rösten der Erze und Hüttenproducte wird am einfachsten, aber auch unvollkommensten in Haufen, Gruben oder Stadeln vorgenommen, ferner in Röst-Schachtöfen, Röst-Flammöfen und Röst-Gefässöfen. Die Eisenerze werden in Haufen, Stadeln oder Röst-Schachtöfen geröstet (s. Eisen, Gewinnung), die Kupfererze nach der continentalen Methode in Haufen oder Stadeln (s. Kupfer, Gewinnung, Bd. IV, S. 697), nach der englischen Methode in Röst-Flammöfen (s. Kupfer, Gewinnung, Bd. IV, S. 704), die Silbererze in Haufen, Stadeln oder Röst-Flammöfen (s. Silber, Gewinnung und Amalgamation). Die vollkommensten Vorrichtungen zum Rösten sind die Röst-Flammöfen. Die Construction derselben im Allgemeinen findet man in dem Artikel Flammofen angegeben. *Th. S.*

Röthel, eine unreine Varietät des Rotheisensteins (s. d.). Bildet derbe, erdige Massen von einer milden, der Kreide ähnlichen Beschaffenheit und rother bis rothbrauner Farbe. Wird, zu Rothstiften verarbeitet, zum Zeichnen und Schreiben gebraucht, in gepulvertem Zustande auch zum Anstreichen verwendet. Ferner bedienen sich die Probirer (der Erze und Hüttenproducte) des Röthels zum Ausstreichen der inneren Seite der Röstgefässe (Röstscherben), um das Anhaften der gerösteten Massen zu verhüten. *Th. S.*

Roggenstein, syn. mit Oolith.

Roheisen s. Eisen.

Rohrzucker s. Zucker.

Rohstahl s. Eisen Bd. II, S. 754.

Romanzowit, eine Art gelbrother Granat.

Romeït, ein von Dufrénoy nach dem Mineralogen Romé de l'Isle benanntes Mineral von St. Marçel in Piemont, welches, nach Damour, besteht aus 79,31 antimonige Säure, 16,67 Kalkerde, 2,60 Manganoxydul, 1,20 Eisenoxydul und 0,64 Kieselerde. Befindet sich das Antimon wirklich in der genannten Oxydationsstufe darin, was jedoch Damour nicht für ganz ausgemacht hält, so wäre der Romeit im Wesentlichen $4\,CaO\,.\,3\,SbO_4$. Bildet honiggelbe bis hyacinthrothe tetragonale Octaëder (regulären sehr ähnlich). *Th. S.*

Roob oder Rob, eine jetzt fast ausser Gebrauch gekommene Benennung für eingedickte Pflanzensäfte. Das Wort ist arabischen Ursprungs und gleichbedeutend mit dem deutschen „Muss" *Roob juniperi*, *R. sambuci*, *R. dauvi*, Wachholder-, Flieder-, Möhrenmuss. *Wp.*

Roselith, ein als grosse Seltenheit zu Schneeberg vorgekommenes Mineral, welches, nach Hardinger, in kleinen monoklinoëdrischen Zwillingskrystallen von dunkel rosenrother Farbe erscheint, und, nach Children, aus arseniger Säure, Kobaltoxyd, Kalkerde und Wasser bestehen soll. *Th. S.*

Rosellan, Rosit, wahrscheinlich nur eine Varietät des Polyargit (s. d.). *Th. S.*

Rosencamphor, Rosenölstearopten s. Rosenöl.

Rosenholzöl, *Oleum ligni rhodii*, ist ein flüchtiges Oel, welches aus dem Rosenholze, von *Convolvulus scoparius*, durch Destillation mit Wasser gewonnen wird. Es ist blassgelb, dünnflüssig, wird mit der Zeit roth, riecht rosenähnlich, schmeckt bitter und gewürzhaft. Man soll es zur Verfälschung des Rosenöls gebrauchen, welches dadurch seine butterartige Consistenz verliert. *Wp.*

Rosenit, syn. mit Plagionit (s. d.)

Rosenöl, Attar, ist das ätherische Oel aus mehreren Arten von Rosen, *Rosa centifolia*, *R. Damascena*, *R. sempervirens* u. s. w. Es wird im Balkan durch Destillation der frischen Blumen mit Wasser in kupfernen Apparaten gewonnen; 3200 Rosen liefern etwa $1^1/_2$ Drachme Oel. In Macedonien bereitet man, nach Landerer, auf die Weise Rosenöl, dass man die Blumenblätter auf eigenen Mühlen zermalmt, die gequetschte Masse auspresst und den abfliessenden, durchgeseihten Saft in kleinen Gläsern der Sonne aussetzt. Das Oel sammelt sich allmälich auf der Oberfläche und wird abgenommen. In Ostindien wird das Rosenöl gleichfalls durch Destillation gewonnen. Man lässt das übergegangene Wasser in offenen Gefässen eine Nacht stehen und nimmt das sich auf der Oberfläche sammelnde Oel ab. Nach älteren Angaben soll man daselbst die Rosenblätter mit dem ölreichen Samen einer Digitalisart, Gengeli genannt, geschichtet, einige Tage in Berührung las-

sen und dies Verfahren mit frischen Blättern mehrmals wiederholen, bis der Samen durch Absorption von Oel und Feuchtigkeit aus den Rosenblättern bedeutend angeschwollen ist. Man presst ihn alsdann aus und lässt die ausgepressten Flüssigkeiten in verschlossenen Gefässen klären. Die obere Schicht, eine Auflösung von Rosenöl in fettem Oel, wird mit einem baumwollenen Dochte abgenommen und durch Destillation mit Wasser das flüchtige Oel daraus gewonnen.

Unsere einheimischen Rosen geben kein brauchbares Product. Nach mehrmaliger Cohobation über frische Rosenblätter scheidet sich aus dem Wasser eine schmierige, schwach riechende, weisse Masse aus, die grösstentheils aus Stearopten besteht.

Das Rosenöl ist farblos oder gelblich, das in Macedonien bereitete soll stärker gefärbt sein. Es besitzt einen starken Rosengeruch, der aber nur angenehm bleibt, so lange er schwach ist. Sonst verursacht er leicht Kopfweh. Es schmeckt milde und süsslich. Specif. Gew. bei + 150° C. = 0,832, verglichen mit Wasser von + 15° C. Bei niedriger Temperatur gesteht es, doch ist der Erstarrungspunkt nicht immer gleich. In Alkohol ist das Rosenöl schwer löslich. 1000 Thle. von 0,806 specif. Gew. nehmen bei + 14° C. nur $7^1/_2$ Thle., bei + 22° C. aber 33 Thle. auf. Es ist ein Gemenge aus zwei Oelen, einem flüssigen und einem festen in variabeln Verhältnissen. Nur das erstere besitzt den angenehmen Geruch, ist aber nicht besonders untersucht. Aus dem eben Gesagten erklärt es sich, dass man die Zusammensetzung des Rosenöls verschieden gefunden hat. Es folgen hier die Analysen von de Saussure, Göbel, Blanchet und Sell.

	De Saussure.	Göbel.	Blanchet und Sell.
C	82,05	69,66	75,11
H	13,12	16,06	12,13
O	3,95	14,28	12,76
	99,12	100,00	100,00.

Das Rosenölstearopten kann durch Abkühlen des Oels erhalten werden, besser aber durch Behandeln desselben mit dem dreifachen Gewicht Alkohol von 0,85, welcher das Stearopten zurücklässt. Es wird durch Auflösung in Aether und Fällen mit Alkohol von allem Eläopten gereinigt und stellt sich dann in krystallinischen Blättchen dar, die bei + 35° C. schmelzen, bei + 34° C. wieder zu erstarren anfangen, aber noch bei + 25° C. butterartig sind. Bei gewöhnlicher Temperatur hat es Wachsconsistenz. Es siedet bei + 280 bis 300° C. 1000 Thle. Alkohol von 0,806 lösen davon bei + 14° C. nur 2 Thle. auf, wasserfreier Alkohol nimmt etwas mehr auf. In Aether und flüchtigen Oel ist es dagegen viel leichter löslich. Concentrirte Schwefelsäure löst das Stearopten mit brauner Farbe auf, Salpetersäure und Salzsäure zeigen keine Wirkung. Concentrirte Essigsäure löst es auf, in geringem Maasse auch Kalilauge. Aus letzterer wird es durch Säuren wieder gefällt. In Ammoniak ist es unlöslich. Die Zusammensetzung desselben entspricht, nach Blanchet und Sell, der Formel CH_2, doch ist es jedenfalls eine polymerische Modification dieser Formel.

Herberger hat Stearopten aus einheimischen Rosen untersucht, welches sich aus frisch destillirtem Rosenwasser abzuscheiden pflegt. In seinem Verhalten zeigt es keine wesentlichen Abweichungen von dem Stearopten des orientalischen Rosenöls.

Seines hohen Preises wegen soll das Rosenöl sehr der Verfälschung ausgesetzt seyn, besonders mit anderen ätherischen Oelen, in denen Wallrath aufgelöst wird, um sie dadurch dem echten Rosenöle gleich zum Erstarren zu bringen. Nach Guibourt erkennt man eine solche Verfälschung daran, dass echtes Rosenöl, wenn es geschmolzen ist und langsam wieder abgekühlt wird, in dünnen durchsichtigen Plättchen krystallisirt, welche, in verschiedener Richtung gegen das Licht gehalten, schön irisiren. Ein mit Wallrath versetztes Oel wird hingegen beim Erstarren durch Ausscheidung feiner Nadeln fast undurchsichtig.

Am häufigsten soll jetzt das Rosenöl mit dem flüchtigen Oele verschiedener Pelargonien (*Pelargonium oderatissimum W.*, *P. capitatum Ait.*, *P. roseam W.*) verfälscht werden, seltener möchte die Verfälschung mit Rosenholzöl vorkommen, da dieses fast eben so theuer ist, als das Rosenöl selbst. Guibourt giebt folgende Mittel zur Untersuchung auf diese Oele an.

Man setzt in die Mitte einer Schale ein offenes Gefäss, worin etwas Jod befindlich ist, und um dasselbe herum auf Uhrgläsern einige Tropfen der zu prüfenden Oele. Das Ganze wird mit einer Glocke bedeckt. Nach einigen Stunden findet man die Ränder der Uhrgläser, wenn darauf Pelargonium- und Rosenholz-Oel befindlich ist, von Joddämpfen braun belegt und die Oele selbst braun gefärbt, während echtes Rosenöl farblos bleibt. Oder man verfährt, wie vorhin, nur dass statt des Gefässes mit Jod ein anderes genommen wird, aus dem sich mittelst Kupfer und Salpetersäure Stickstoffoxydgas entwickelt. Pelargoniumöl wird durch das Gas grün gefärbt, echtes Rosenöl und Rosenholzöl färben sich aber gelblich. Endlich lässt sich echtes Rosenöl dadurch erkennen, dass einige Tropfen desselben, mit concentrirter Schwefelsäure gemischt, ihren angenehmen Geruch unverändert beibehalten, eine Beimischung von Pelargoniumöl aber einen höchst unangenehmen, starken Geruch bewirkt. *Wp.*

Rose's Metallgemisch. Eine Legirung aus Blei, Zinn und Wismuth. Newton beobachtete zuerst die ungewöhnliche Leichtschmelzbarkeit von Legirungen aus diesen drei Metallen. Nach ihm wird eine bei $94^4/_9$ ° C. schmelzende Mischung mit 8 Theilen Wismuth 5 Blei und 3 Zinn, Newton's Metall genannt. Rose's Metallgemisch ist eine bei noch etwas niedrigerer Temperatur (bei 93,75 ° C.) schmelzende Legirung von 2 Wismuth 1 Zinn und 1 Blei. Sie ist unter vielen ähnlichen, die wegen ihrer Leichtflüssigkeit bekannteste Mischung, obschon eine Legirung von 3 Blei, 2 Zinn und 5 Wismuth noch etwas leichter schmilzt als dieselbe, nämlich bei 91,66 ° C. Ein Zusatz von höchstens 6 Proc. Quecksilber, wobei sie noch vollkommen starr in gewöhnlicher Temperatur bleiben, erniedrigt den Schmelzpunkt dieser Mischungen wesentlich.

Mit der Bestimmung der Schmelztemperaturen verschiedener Zinnbleiwismuthlegirungen haben sich abgegeben Regnault [1]), Parkes [2]), Ermann [3]), Reichenbach [4]) u. A.

---

[1]) Annal. de phys. et chim. n. ser. T. I, p. 137. — [2]) Parkes' chemical Essays. Vol. II, p. 615. — [3]) Annal. der Physik, Bd. XX, S. 383. — [4]) Schweigg. Journ. Bd. XVIII, S. 280.

Anwendungen, welche man von den Legirungen der drei Metalle macht, sind: zu Schnellloth (1 Wismuth, 1 — 4 Zinn, und 1 — 4 Blei) selten gebraucht; zum Clichiren von Stempeln, Druckformen u. s. w. (3 Blei, 2 Zinn, 5 Wismuth) und namentlich zum Abklatschen von Perrotineformen (1 : 1 : 1 jedes der drei Metalle); zu Metallbädern, um Stahlarbeiten darin anzulassen (Parkes); zu Stiften, die anstatt der Graphitstifte auf besonders präparirtem Papiere dienen; endlich, nach Darcet, zu dünnen Platten von genau ermitteltem Schmelzpunkt, um durch Einlöthen derselben in Dampfkesselwände der Gefahr des Berstens der Kessel bei bestimmter Dampfspannung vorzubeugen.

B—y.

Rosettenkupfer s. Gaarkupfer.

Rosige Säure nannte Proust den zuweilen aus den Harn sich abscheidenden rothen Körper, der aber nichts als unreine Harnsäure ist.

Wp.

Rosindenoxyd, syn. mit Indin s. d.

Rosmarin, wilder, Porsch, *Ledum pallustre*, eine in sumpfigen Gegenden wachsende Pflanze, welche zu der Familie der Ericeae gehört. Sie ist von Willigk und von Rochleder und Schwarz untersucht worden[1]) und enthält unter anderen eine besondere Gerbsäure; die sogenannte Leditannsäure, welche sich an die Gerbsäuren, die anderen Ericeen eigenthümlich sind, nämlich an die Callutannsäure, aus *Calluna vulgaris*, an die Rhodotannsäure, aus *Rhododendron ferrugineum* und andere anschliesst. — Die Zusammensetzung der Leditannsäure ist, nach Willigk = $C_{28}H_{15}O_{15}$ oder $2(C_{14}H_6O_6) + 3HO$, nach Rochleder und Schwarz = $C_{14}H_9O_9$ oder $C_{14}H_6O_6 + 3HO$.

Zur Darstellung derselben verfährt man, nach Willigk, folgendermassen: Die Blätter des wilden Rosmarins werden mit Wasser ausgekocht. Zu dem Decocte setzt man so lange Bleizuckerlösung, bis der dadurch entstandene Niederschlag anfängt, in verdünnter Essigsäure löslich zu werden. Dann fällt man mit basisch essigsaurem Blei vollends aus und zersetzt diesen letzteren Niederschlag, welcher schön gelb gefärbt ist, unter Wasser mit Schwefelwasserstoff. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit wird im Wasserbade zur Trockne gebracht. Nach Rochleder und Schwarz kocht man die Blätter mit Alkohol aus, destillirt den Alkohol, setzt zu dem Rückstande Wasser hinzu und filtrirt von dem hierdurch entstehenden Niederschlage, welcher aus Wachs, Blattgrün, Fett und Harz besteht, ab. Das Filtrat wird mit Bleizuckerlösung gefällt, der Niederschlag mit verdünnter Essigsäure behandelt und die damit erhaltene Lösung heiss mit basisch essigsaurem Blei versetzt. Es entsteht ein schön gelber Niederschlag, welcher unter Wasser mit Schwefelwasserstoff zersetzt wird. Die vom Schwefelblei heiss abfiltrirte Flüssigkeit wird im Chlorcalciumbade in einem Strome von Kohlensäure zur Trockne gebracht und nach dem Zerreiben im Vacuum ferner ausgetrocknet.

---

[1]) Sitzungsber. d. Akad. d. Wissenschaft in Wien, mathem. naturw. Kl. Juli 1852.

Die Leditannsäure ist ein röthliches, geruchloses, in Wasser und Alkohol leicht lösliches Pulver. Die wässerige Lösung derselben wird durch Eisenchlorid dunkelgrün, auf Zusatz von Ammoniak kirschroth gefärbt. Alkalien färben sie an der Luft allmälig braun. Willigk hat zwei Bleisalze der Leditannsäure dargestellt, indem er ein wässeriges Decoct der Porschblätter mit neutralem essigsauren Blei ausfällte, filtrirte und das Filtat mit basisch essigsaurem Blei niederschlug. Der letztere Niederschlag, bei + 100° C. getrocknet, entsprach der Formel $10 (C_{14} H_6 O_6) + 11 PbO$, im Vacuo getrocknet hatte er die Zusammensetzung $= 7 (PbO, HO . C_{14} H_6 O_6) + PbO . HO$. Eine erneute Lösung von Leditannsäure giebt mit Zinnchlorid einen schön gelben Niederschlag, der im Vacuum getrocknet durch die Formel $5 SnO_2 + C_{28} H_{21} O_{21}$ ausgedrückt wird. Verdünnte Schwefelsäure erzeugt beim Erwärmen, concentrirte schon in der Kälte in einer wässerigen Lösung von Leditannsäure einen schön gelben oder orangerothen Niederschlag, der den Namen Ledixanthin erhalten hat. Er entspricht der Formel $C_{14} H_6 O_6$ und entsteht demnach aus der Leditannsäure durch Austreten von Wasser. In Alkohol und Alkalien ist das Ledixanthin leicht löslich, die alkoholische Lösung wird von essigsaurem Blei rothbraun gefällt. Bei der trockenen Destillation giebt die Leditannsäure ein dunkles Oel und eine farblose Flüssigkeit, die nach kurzer Zeit in perlmutterglänzenden Krystallen anschiesst. Durch Umkrystallisiren und Sublimiren lassen sich dieselben reinigen und geben dann alle Reactionen des Brenzcatechins.

Wenn man den zuerst in einem Decocte der Porschblätter mit essigsaurem Blei hervorgebrachten braunen Niederschlag unter Wasser mit Schwefelwasserstoff zersetzt, die abfiltrirte Flüssigkeit mit Thierkohle entfärbt und dann verdunsten lässt, so erhält man nach Monaten schöne Krystalle von Citronsäure.

Destillirt man das Porschkraut mit Wasser, so erhält man ein blassgelbes, stark riechendes flüchtiges Oel, welches, über Chlorcalcium getrocknet, folgende Zusammensetzung hat: $C_{20} H_{63} O_5$. Es lässt sich als ein Gemenge von einem dem Terpenthinöl isomerischen Oele mit einem Oxydationsproducte desselben betrachten.

Das mit dem Oele übergegangene Wasser reagirt sauer. Neutralisirt man mit kohlensaurem Natron, dampft ab und versetzt den Salzrückstand mit Schwefelsäure, so entwickelt sich ein Geruch nach Essigsäure, Ameisensäure und Baldriansäure.

Wird das wässerige Decoct der Porschblätter mit basisch essigsaurem Blei gefällt, durch Schwefelwasserstoff vom überschüssigen Blei befreit, filtrirt und abgedampft, so scheidet sich aus dem concentrirten Filtrate bei der Destillation mit Schwefelsäure ein harzartiger Körper ab, während unter Entwickelung von Kohlensäure ein ätherisches Oel übergeht, welches mit den fertig in den Blättern vorkommenden übereinstimmt. Dieses Oel ist das Product der Einwirkung der Schwefelsäure auf einen eigenthümlichen geruchlosen Körper, das sogenannte Ericolin, welches auch in den Blättern anderer Ericeen, als *Rhododendron ferrugineum*, *Callana vulgaris*, *Erica herbacea* und *Arctostophylos uva ursi* vorkommt. Es ist Ericinol genannt worden.

Das Ericolin erhält man, nach Rochleder, aus den Porschblättern auf folgende Art: Der alkoholische Auszug derselben wird eingedampft und nach Verflüchtigung des Alkohols mit Barytwasser versetzt.

Den sich bildenden gelben Niederschlag, grösstentheils leditannsaurer Baryt, filtrirt man ab und leitet Kohlensäure in das Filtrat. Es fällt kohlensaurer Baryt nieder nebst einem rothen Oxydationsproducte der Leditannsäure. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird mit essigsaurem Blei gefällt, der Niederschlag, welcher noch etwas Gerbsäure und Citronsäure enthält, abfiltrirt und das Filtrat mit basisch essigsaurem Blei im Ueberschuss versetzt. Beim Vermischen der vom Niederschlage getrennten Flüssigkeit mit Alkohol fällt eine weisse Bleiverbindung nieder, welche, mit Alkohol gewaschen und unter Wasser mit Schwefelwasserstoff zersetzt, eine blassgelbe Flüssigkeit liefert. Diese, in einem Strome von Kohlensäure im Chlorcalciumbade eingetrocknet, hinterlässt das Ericolin, welches, mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt, unter Abscheidung brauner Flocken sogleich den Geruch des Porschöls oder Ericinols entwickelt.

Das obenerwähnte Harz wird gereinigt, indem man es mit Wasser auskocht, in Alkohol löst und aus dieser Lösung mit Wasser niederschlägt. Nach dem Trocknen im Vacuum hat es die Zusammensetzung: $C_{60}H_{34}O_{16}$. Es ist wie das auf gleiche Weise aus der Bärentraube dargestellte Harz als ein Oxydationsproduct von einem dem Terpentinöl isomerischen Oele anzusehen.

Wird ein wässeriges Porschdecoct in gelinder Wärme bis zur Honigdicke eingedampft und dann mit Weingeist von 40° C. gemischt, so bildet sich ein Niederschlag und der Weingeist färbt sich rothbraun. Der Niederschlag ist nur noch theilweise in Wasser löslich. Wird die Lösung zum Sieden erhitzt, mit ein wenig Salzsäure versetzt, und dann Alkohol hinzugegossen, so scheiden sich helle Flocken von einer Substanz aus, die, gewaschen und getrocknet ein röthliches Pulver liefert und wahrscheinlich nichts Anderes ist als ein Gemenge von Pektin und Parapektin. *Wp.*

Rosmarincamphor s. Rosmarinöl.

Rosmarinöl, *Oleum rorismarini*, *Ol. anthos*, wird durch Destillation mit Wasser aus dem Rosmarinkraute gewonnen. Es ist farblos, dünnflüssig, riecht durchdringend nach dem Kraute und schmeckt gewürzhaft camphorartig. Das käufliche besitzt ein specif. Gewicht = 0,897 — 0,911. Es variirt nach der Jahreszeit, in welcher das Oel dargestellt wird, indem dieses darnach mehr oder weniger Stearopten enthält. Durch Rectification mit Wasser erhält man es von 0,885 — 0,887 specif. Gewicht. Dieses rectificirte Oel hat nach Kane[1]) die Zusammensetzung: $C_{45}H_{38}O_2 = 9\,C_5H_4 + 2\,HO$. Es siedet bei + 166° C., lässt sich mit Alkohol von 0,83 in allen Verhältnissen mischen, bedarf aber bei + 18° C. 40 Thle. Spiritus von 0,887 zur Auflösung. In schlecht verschlossenen Gefässen setzt es Stearopten ab, den sogenannten Rosmarincamphor. Derselbe bildet sich auch daraus, nach Bucholz, wenn man das Oel mit $^1/_2$ bis 1 Thl. Kalihydrat digerirt und destillirt. Salzsäuregas wird von Rosmarinöl zwar absorbirt, künstlicher Camphor bildet sich aber nicht. Mit Jod fulminirt es schwach. Von concentrirter Schwefelsäure wird es geschwärzt, es entsteht eine gepaarte Säure, deren Kalksalz in Wasser auflöslich

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XV, S. 155 ff.

ist. Destillirt man das Gemisch, so geht eine lauchartig riechende Flüssigkeit über, die im reinen Zustande 0,867 specif. Gewicht hat, bei + 173 C. kocht und mit dem Terpentinöl gleiche Zusammensetzung hat. Durch Oxydation mittelst Schwefelsäure und chromsauren Kalis erhält man aus dem Rosmarinöl, nach Vohl [1]), eine Säure, von der Zusammensetzung $C_{11} H_3 O_5 + HO$. Er nennt sie Limettsäure, weil sie auch aus dem Limettöl gewonnen wird. Sie wird durch mehrmaliges Auflösen in kohlensaurem oder ätzendem Kali, Fällen mit verdünnter Salpetersäure und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt und ist alsdann weiss, krystallinisch, geruch- und geschmacklos, in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich und lässt sich ohne Zersetzung verflüchtigen. *Wp.*

Rosolsäure [2]), von Runge im Steinkohlentheeröl entdeckt; ihre Zusammensetzung ist unbekannt. Zur Darstellung dieser Säure kann man entweder das zur Gewinnung der Brunolsäure (s. d. Art. Bd. I, S. 992) angegebene Verfahren einschlagen, oder, was weniger umständlich ist, man behandelt das Steinkohlentheeröl mit Kalkmilch, verdampft die rohe Kalkverbindung im Wasserbade bis fast zur Syrupsdicke und vermischt mit etwa $1/3$ Alkohol. Nach einigen Tagen scheiden sich an den Wandungen des Gefässes hochroth gefärbte Krystalle von rosolsaurem Kalk ab, welche man durch wiederholtes Auflösen in Wasser, Abdampfen, Zerlegen mit Essigsäure und Wiederauflösen in Kalkmilch reinigt. Zuletzt wird die Rosolsäure durch Essigsäure aus dem Kalksalze abgeschieden. Die Rosolsäure ist eine harzige, pulverisirbare Masse von orangegelber Farbe; löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. Sie verhält sich wie ein wirklicher Farbstoff und giebt mit den geeigneten Beizen rothe Farben und Lacke, welche an Schönheit denen aus Safflor, Cochenille und Krapp an die Seite gestellt werden können. Mit Basen, namentlich Kalk, verbindet sie sich zu hochroth gefärbten Salzen. *Gr.*

Rossschwefel nennt man den hier und da noch als Thierarzenei gebräuchlichen grauen Rückstand, welcher beim Umschmelzen und Reinigen des Rohschwefels bleibt. Er ist ein Gemenge von erdigen Substanzen mit mehr oder weniger Schwefel, welches man zu Kugeln formt. *Wp.*

Rost s. **Eisenoxydhydrat** und **Rosten**.

Rosten. Die an der Oberfläche mehrerer Metalle vor sich gehenden Veränderungen, welche dieselben in gewöhnlicher (feuchter) Luft oder in lufthaltigem Wasser liegend erfahren, bestehen wesentlich in einer Oxydation. Im gemeinen Sprachgebrauch heisst diese Erscheinung das Rosten, eine Bezeichnung, die jedoch vorzugsweise nur für das Eisen gilt. Das Verhalten glühenden Eisens in atmosphärischer Luft oder in Wasserdampf gehört nicht in den Kreis der hier zu betrachtenden Erscheinungen.

Blankes Eisen verändert sich in trockener atmosphärischer Luft bei gewöhnlicher Temperatur nicht; auch in Luft, welche Wassergas enthält, wird das Eisen nicht oxydirt, wenn sich nicht Wasser

---

[1]) Archiv der Pharm. Bd. LXXIV, S. 16 ff. — [2]) Annal. der Physik, Bd. XXXI, S. 70 u. 76.

auf demselben condensiren kann. Die Bedingungen zum Rosten des Eisens sind also gleichzeitige Gegenwart tropfbaren Wassers und atmosphärischer Sauerstoff und zwar wird Eisen mit einer dünnen Wasserschicht bedeckt in atmosphärischer Luft, oder in lufthaltiges Wasser gelegt, rosten. Eine ähnliche Veränderung erleidet das Eisen auch in luftreiem, aber kohlensäurehaltigem Wasser, unter Wasserstoffgasentwickelung und Bildung von Oxydulsalz. Es ist also in den ersten beiden Fällen der Sauerstoff der vom Wasser absorbirten Luft, im anderen der Sauerstoff des Wassers, der an das Eisen tritt. In diesen Fällen bildet sich entweder direct Oxydhydrat oder zuerst Oxyduloxydhydrat, oder endlich kohlensaures Oxydul, welche beiden letzteren bekanntlich unter den, man kann sagen überall, gegebenen Umständen in Oxydhydrat übergehen. Der Eisenrost ist somit der Hauptsache nach Eisenoxydhydrat, und zwar, nach Berzelius, das zweite Hydrat des Eisenoxyds von der Zusammensetzung, $2\ Fe_2O_3, 3\ HO$. Derselbe enthält aber ferner gewöhnlich Ammoniak, das sich in allen Okerabsätzen, wie im Rost findet, und dessen Entstehung aus dem Stickstoff der Luft und dem freiwerdenden Wasserstoff des Wassers erklärt wird. Endlich ist nicht selten, und zwar die das metallische Eisen unmittelbar überziehende Schicht kohlensaures Eisenoxydul ein Bestandtheil des Eisenrostes.

Die Erfahrung lehrt, dass Stabeisen schneller als Stahl und dieser leichter als Roheisen roste, und dass weicher Stahl und weiches Roheisen schneller Rost ansetzen als die harten Modificationen. Das schwefelhaltige Roheisen rostet leichter, das phosphorhaltige ziemlich schwer. Hochpolirte Eisen- und Stahlwaaren widerstehen dem Rosten besser als die mit rauherer Oberfläche; das Rosten geht am leichtesten von Rissen oder schiefernden Stellen aus.

Die Mittel, das Rosten des Eisens zu hindern oder zu erschweren sind: da, wo es möglich ist, Entziehen der atmosphärischen Feuchtigkeit in den Räumen, worin Eisengegenstände aufbewahrt werden (eine Schale mit Chlorcalcium im Gehäuse feiner Wagen aufgestellt); oder Ueberziehen mit schützender Decke, die den Sauerstoff und die Feuchtigkeit abhält. Dahin gehören

1) Das Bruniren der Stahlwaaren, das in der Erzeugung einer dichten, festhaftenden Oxyddecke besteht, und hervorgebracht wird durch Einreiben mit Chlorantimon (Spiessglanzbutter — englisches Broncirsalz) und Baumöl, oder durch Benetzen mit sehr verdünnter Salpetersäure oder mit einer geistigen Tinctur, die als wirksame Bestandtheile Kupfervitriol und Stahls alkalische Eisentinctur enthält.

2) Bei kleineren Gegenständen das Anlassen, s. Stahl.

3) Das Schwärzen bei gemeineren Eisenwaaren, Schnallen, Haften u. s. w., hervorgebracht durch Benetzen mit Leinöl und Erhitzen, damit das Oel verdampfe und eine russhaltige, leicht trocknende Schicht zurücklasse.

4) Durch Anstriche mit Harz- oder Oelfirnissen.

5) Durch Ueberziehen mit Metallschichten, Verkupfern des Drahts, Verzinnen des Blechs, Verzinken von Blech, Draht und gewissen Verbrauchsgegenständen (galvanisirtes Eisen).

Als wichtig für die Praxis verdient hier bemerkt zu werden, dass geringe Mengen von Alkalien dem Wasser beigemischt, Eisen, das darin liegt, auch bei Luftgehalt des Wassers vor Rost schützen, dass

aber der Gehalt des Wassers an gewissen Salzen oder Harn das Eisen schnell zum Rosten bringt. Ueber den, theoretisch aus dem galvanischen Verhalten der beiden Metalle abgeleiteten Schutz durch Verzinkung des Eisens, ist die Stimme der Erfahrung noch unentschieden, nach Versuchen von Schäuffele [1]) jedoch wird galvanisirtes Eisen in einer Reihe von Flüssigkeiten (also nicht bloss der Zinküberzug) stark angegriffen. *B—y.*

Rothbleierz. Nach den Analysen von Pfaff und Berzelius aus neutralem chromsauren Bleioxyd, $PbO.CrO_3$, bestehend. In monoklinoëdrischen, durchscheinenden Krystallen von hyacinthrother bis morgenrother Farbe und Diamantglanz vorkommend. Eines der schönsten Mineralien. Von der Härte des Kalkspaths, zum Theil noch etwas geringer. Specif. Gewicht = 5,9 — 6,0. Vor dem Löthrohre zerknistert es und färbt sich dunkler. Für sich auf Kohle oder mit Soda behandelt, lässt sich leicht ein Bleikorn daraus reduciren. Mit Borax und Phosphorsalz giebt es die Chromfarbe. In erhitzter Salzsäure unter Abscheidung von Chlorblei löslich. Beim Digeriren mit Kalilauge wird es zu einer gelben Flüssigkeit gelöst. Findet sich zu Beresowsk im Ural, zu Rezbanya in Ungarn und Congonhas do Campo in Brasilien. *Th. S.*

Rotheisenstein, Rotheisenerz. Unter dieser Benennung kann man die verschiedenen Varietäten des natürlich vorkommenden wasserfreien Eisenoxyds vereinigen, zu welchen dann auch der Eisenglanz (s. d.) und Eisenglimmer (s. d.) gehört. Gewöhnlich aber versteht man unter Rotheisenstein diejenigen Arten des natürlich vorkommenden, minder reinen wasserfreien Eisenoxyds, welche weder Eisenglanz (Glanzeisenerz) noch Eisenglimmer sind, sondern als mikrokrystallinisches, kryptokrystallinisches oder erdiges, durch Kieselerde, Thon u. s. w. verunreinigtes Eisenoxyd auftreten. Solchenfalls theilt man die Rotheisensteine ein in faserige, dichte und ockerige Rotheisensteine. Faseriger Rotheisenstein (rother Glaskopf, Blutstein, Hämatit) tritt in den mannigfaltigsten stalaktitischen Aggregationsformen auf, welche stets faserige Textur, gewöhnlich auch krummschalige Structur und nicht selten eine, die letztere unregelmässig durchschneidende keilförmige Absonderung mit glatten, metallisch glänzenden Flächen zeigen. Dichter Rotheisenstein kommt derb und eingesprengt, auch als Pseudomorphose vor, spiegelig, von flachmuschligem bis ebenem Bruch; schimmernd. Ockriger Rotheisenstein bildet erdige, mehr oder weniger feste oder zerreibliche Massen von blutrother bis bräunlicher Farbe und mattem, glanzlosem Ansehn. Die beiden ersten Varietäten besitzen eine ähnliche Farbe, die sich aber oft ins Stahlgraue verläuft. Alle Rotheisensteine besitzen blutrothen Strich, wodurch sie sich von den ihnen sonst zuweilen ähnlichen Brauneisensteinen leicht unterscheiden lassen. Härte zwischen der des Kalkspaths und der des Apatit variirend. Specif. Gew. = 4,5 — 4,9, stets geringer als das des Eisenglanzes. — Die in sehr grosser Verbreitung, meist wohl als ältere Quellenbildungen, vorkommenden Rotheisensteine gehören zu den wichtigsten Eisenerzen, welche zur metallurgischen Darstellung des Eisens verwendet werden. Der reinste faserige Rotheisenstein wird oft als

---

[1]) Journ. de chim. medicale. Dingl. pol. Journ. CXI, 144.

Polirmittel benutzt. Auch der Röthel (s. d.) ist eine Art von ockrigem Rotheisenstein. *Th. S.*

Rothfärberei. Unter „Rothfärberei" kann man den Inbegriff aller Verfahrensarten verstehen, welche dienen, irgend welche rothe Farbstoffe auf der vegetabilischen oder thierischen Spinnfaser zu befestigen; indessen findet sich der Name „Rothfärber" viel häufiger ausschliesslich auf diejenigen angewendet, welche ein abgeschlossenes Gewerbe aus der Erzeugung eines Krapproth, des sogenannten Türkischroth auf baumwollenen Garnen oder Zeugen machen. Es wird im Folgenden aller Mittel, wenn auch nur kurz, gedacht werden müssen, welche angewendet werden, um Seide, Wolle, Baumwolle und Leinewand roth zu färben; der ausgedehnteste und schwierigste Zweig der Rothfärberei, die Baumwollfärberei mittelst Krapp, bedarf einer ausführlichern Besprechung. Wir erinnern, dass in dem Artikel „Färberei" die allgemeinen Grundsätze der Färberei abgehandelt sind, und dass in demselben auch ein Ueberblick der Operationen gegeben ist, welche zur Befestigung der Farbstoffe auf den verschiedenen Spinnfasern dienen. Es ist überdies einem der wichtigsten Gegenstände der Färberei, der Lehre von den „Beizen", ein eigener Artikel in diesem Wörterbuche gewidmet. Wir verweisen für alle Beschreibungen und theoretische Erörterungen von Manipulationen, die nicht ausschliesslich der Rothfärberei eigenthümlich sind, auf jene Artikel; desgleichen beziehen wir uns für die wissenschaftliche Seite der einschlägigen Farbmaterialien auf die Artikel Krapp, Cochenille, Lacdye, Rothholz und Safflor.

1. Rothfärben mittelst Cochenille. Die Cochenille ist vorzugsweise in der Seide- und Wollefärberei gebraucht, ihr hoher Preis hat sie für Baumwolle auf nur wenige gefärbte Artikel beschränkt, sie dient jedoch vielfach im Zeugdruck. Entweder wird das Rohproduct unmittelbar, d. h. die im Handel vorkommende Waare, nachdem sie nur zu einem zarten Pulver gemahlen worden, von dem Färber angewendet, oder er bedient sich der „präparirten Cochenille", die meist unter dem Namen „*cochenille amoniacale*" bekannt ist.

Die *cochenille amoniacale* ist ebenfalls Handelswaare, über ihre Herstellung finden sich verschiedene Vorschriften, aus welchen hervorgeht, dass diese mit keinerlei Schwierigkeiten verknüpft ist. Nach der einen wird feingemahlene Cochenille mit dem 2 bis 5fachen Gewicht möglichst starken wässerigen Ammoniaks übergossen, längere Zeit umgerührt, und zuletzt bis zur völligen Verdunstung des überschüssigen Ammoniaks erwärmt, der eingedickten Masse etwas Weinsteinsäure zugesetzt, und sodann das Ganze zum Trocknen gebracht. Ein anderes Verfahren ist: das Cochenillepulver in einem um seine horizontale Axe drehbaren Blechcylinder unter stetem Umrühren mit einem Strome von Ammoniakgas, bis nichts mehr aufgenommen wird, in Berührung zu bringen. Die ammoniakalische Cochenille stellt im letzteren Falle ein zartes Pulver dar, während es im ersteren eine dunkelcarmoisinrothe harte Masse bildet, die sich in Wasser bis auf geringen Rückstand löst, und eine vollständigere Ausnutzung des Cochenillefarbstoffes zulässt, als rohe Cochenille.

a. Auf Seide wird mit Cochenille erzeugt: Carmoisinroth, Rosa, und Ponceau- oder Scharlachroth. Der Farbstoff der Cochenille, be-

ziehungsweise der damit hervorgebrachten Lacke, erleidet nämlich verschiedene Nüancirungen durch Einwirkung von gewissen Salzen; der mit Alaunerde gefällte und an diese gebundene Farbstoff ist namentlich, wenn in der Hitze erzeugt, carmoisinroth. Durch Zusatz von Zinnchlorid wird er mehr in das Hochrothe gezogen, und im hohen Maasse kommt dem Weinstein die Eigenschaft zu, den Carminfarbstoff in das Ponceaurothe zu nüanciren. Dies Verhalten erläutert die gebräuchlichen Verfahrensarten der Cochenillefärberei.

Carmoisin lässt sich auf (entschälter) Seide hervorbringen durch 1) Alaunen der Seide, das ist: Einhängen in eine Alaunlösung, die einen dem Seidegewicht gleichen Alaungehalt und nicht zu viel Wasser enthalten soll, während mehrerer Stunden. 2) Färben, das ist: ein- bis zweistündiges Kochen in der klar abgegossenen, etwas verdünnten, Flotte, die bereitet worden für je einen Gewichtstheil Seide aus:

$^1/_{32}$ bis $^1/_8$ gepulverter Galläpfel
je nach der Nüançe $^1/_8$ bis $^1/_4$ fein gepulverter Cochenille
$^1/_{32}$ bis $^1/_{16}$ Weinstein, und zuweilen wenig Zinnchlorid und so viel Wasser als das Volum der Seide erfordert, durch Kochen und Abgiessen nach einiger Zeit ruhigen Stehens.

Rosa kann gefärbt werden durch Einlegen der degummirten und durch Schwefeln völlig weissgemachten Seide in eine kalte Lösung ammoniakalischer Cochenille. Bei diesem Verfahren wird die Seide nach dem Färben nicht gewaschen. Solider wird die Farbe durch ein Verfahren, ganz ähnlich dem Nachfolgenden, wobei jedoch weit schwächere Beizen und Flotten anzuwenden sind.

Ponceau wird erzeugt, entweder dadurch dass man die Seide zuerst unterfärbt, oder dass man der Wirkung des Zinnchlorid und Weinstein das Hervorbringen der Nüance allein überlässt; beide Verfahren scheinen als gleichgut von den Praktikern anerkannt zu seyn. Beliebte Vorschriften sind: 1) Einlegen der entschälten Seide in eine Zinnchloridlösung, Spülen in ganz verdünnter Schwefelsäure, sodann Einlegen in eine kalt gewordene durch Kochen bereitete Flotte aus $^3/_{16}$ Gewichtstheilen fein gepulverter Cochenille, mit $^1/_{16}$ Gewichtstheil Weinstein auf 1 Gewichtstheil Seide, oder durch Vorfärben in einen Orleanabsud: bereitet durch Kochen von gleichen Theilen Orlean und krystallisirter Soda mit Wasser und Abkühlenlassen bis auf 50° C. und Einlegen der Seide. 2) Einlegen der Seide in eine Abkochung von $^1/_4$ gemahlener Cochenille, $^1/_8$ gepulverten Weinstein (auf 1 Gewichtstheil Seide), in welche, nachdem sie klar abgegossen worden, $^1/_{20}$ bis $^1/_{12}$ concentrirter Zinnchloridlösung gebracht wird. Die Seide wird in der noch lauen Lösung etwas umgespühlt und nachher einige Stunden liegen gelassen.

b. Auf Wolle dient die Cochenille für Scharlach, Purpur, Kirschroth, Rosenroth, Fleischroth und Carmoisin.

Die Färbung des Scharlach auf Wolle erfolgt, namentlich bei den tieferen Nüancen, nicht in einer einzigen Operation, sondern gewöhnlicher in zweien, von welchen, obgleich auch wesentliche Unterschiede nicht stattfinden, die erste das „Ansieden“, die zweite das „Röthen“ genannt wird.

Das Ansieden: Die zum Färben vorbereiteten (entfetteten, gebleichten) Wollgarne oder Zeuge werden in eine vorher erwärmte Flotte gebracht, welche die 18fache Wassermenge vom Gewicht der

Wolle, ferner 6 Proc. (vom Wollgewicht) gereinigten Weinstein, $^1/_2$ Proc. gepulverte Cochenille und 5 Proc. Zinnchlorid (das mit Salpetersalzsäure erzeugte ziehen die Färber vor) enthält. Nach dem Kochen der Lösung werden die Zeuge oder Garne darin auf die gewöhnliche Weise bewegt und etwa 2 Stunden im Kochen gelassen.

Das Röthen geschieht im gleichen Kessel. Es erfordert die Hälfte der obigen Wassermenge, $5^1/_2$ Proc. Cochenillepulver (vom Wollgewicht), Kochen, Zusatz von 14 Proc. flüssigem Zinnchlorid, Kochen, Einbringen der Wolle und Kochen während einer Stunde.

Andere Vorschriften laufen wesentlich auf dasselbe hinaus, je nach dem gewünschten Ton der Farbe ändern sich die Verhältnisse der Zinnauflösung und der Cochenille gegen das Gewicht der Wolle. Häufig werden, namentlich nach älteren Recepten, gelbe Farbstoffe, wie Curcuma und Fisetholz der Flotte zuerst zugegeben und darin grundirt, während man später erst die Cochenille zusetzt und heiss ausfärbt.

Die Flotten sind nach dem Färben nie an Cochenille ganz erschöpft, und dienen gewöhnlich zu einigen weniger tiefen Sorten von Roth.

Das sogenannte Purpurroth oder bläulichen Scharlach erzeugt man auf frischer scharlachgefärbter Wolle durch Zusatz von 6 bis 10 Proc. Persio (vom Wollgewicht) zu dem Bade und Wiedereinbringen der Wolle.

Carmoisin kann auf scharlachgefärbter Wolle durch ein Seifenbad erhalten werden, allein dasselbe ist unächt.

Aecht erhält man es, indem man die Wolle in ein Alaunbad bringt, das auf 100 Wolle 20 Alaun und 8 bis 10 Weinstein enthält, zwei Stunden darin lässt, dann in einem Bade, das etwa 6 Cochenille und nur wenig Zinnchlorid enthält, ausfärbt.

Kirschroth, Rosenroth, Pfirsischroth und Fleischfarbe werden sämtlich in dem vom Scharlach herrührenden Bade erzeugt. Die Operation dauert nur kürzere Zeit als beim Scharlachfärben, es sind zuweilen kleine Nachspeisungen mit Cochenille, Zinnchlorid oder Weinstein nöthig, auch dient nicht selten Zusatz von Persio zum Nüanciren.

c. Auf Baumwolle wird mit Cochenille ächt Carmoisin hervorgebracht. Garn (gebleicht) wird durch Einlegen, Zeuge auf der Grundir- oder sogenannten Pflatschmaschine mit Alaunbeize versehen. Dies geschieht durch Anwendung einer Lösung von sogenanntem abgestumpften Alaun, d. i. Alaunlösung, der einige Procente vom Gewicht des Alaun Soda zugesetzt worden, oder in essigsaurer Thonerde. Das Garn wird nach dem Beizen nur abgespühlt, das Zeug aber getrocknet und durch ein Kreidebad gezogen, ehe gefärbt wird. Das Färben geschieht in einem Cochenilleabsud, dem zuweilen beim Bereiten etwa $^1/_4$ vom Gewicht der Cochenille Galläpfel zugesetzt wird.

2. Rothfärben mittelst Lacdye. Diese dem Cochenillfarbstoff nahe kommende Farbsubstanz dient nur in der Wollefärberei. Man hat lange für nothwendig gehalten, die in quadratischen Stücken vorkommende Handelswaare einer besonderen, oft umständlichen Zubereitung zu unterwerfen, um sie zur Färberei tauglich zu machen. Davon ist man jetzt abgekommen, und namentlich in England werden sehr grosse Massen von Lacdye in der Rothfärberei für Wollestoffe

verwendet, ohne dass etwas anderes damit vorgenommen würde, als möglichst zartes Pulvern, Uebergiessen zuerst mit etwa $1/_3$ vom Gewicht des Lacdye starker, etwa 30 procentiger Salzsäure, dann mit der fünffachen Gewichtsmenge Wasser, 24 stündiges Stehenlassen und mehrmaliges Umrühren, bis die Masse aufgequollen ist.

Zum Färben für 100 Pfd. Wolle dient eine Flotte aus weichem Wasser, in welchem 1 Pfd. Gelbholz in einem Säckchen hängend mitgekocht hat, in welchem ferner 10 Pfd. gereinigten Weinsteins zur Auflösung gebracht wurden, und welcher zuletzt 25 Pfd. Zinnchloridlösung zugesetzt worden sind. Die vorher genässte Wolle kommt zuerst in dies Bad, wird darin herumgespühlt und wieder herausgenommen; nachdem dies geschehen, wird der, wie angegeben, mit Salzsäure behandelte, Lacdye (8 bis 9 Pfd. trocken wägend) zugesetzt, rasch zum Kochen gebracht, die Wolle in die kochende Flotte gegeben und unter stetem Kochen $1^1/_2$ Stunden darin gehalten. Andere, auch neuere Vorschriften weichen von dieser, von Dingler gegebenen wenig ab.

3. Das Rothfärben mit Safflor kommt fast nur auf Seide vor. Entweder wird das Rohproduct vom Färber verwendet oder, wie in neuerer Zeit häufig geschieht, das rothe Extract desselben, der sogenannte Safflorcarmin. Die Blumenblätter des *carthamus tinctorius* enthalten zwei Farbstoffe, einen gelben mit kaltem Wasser ausziehbaren und einen rothen, der nur mit alkalischen Lösungen sich ausziehen lässt. Aus einer solchen Lösung, wozu gewöhnlich Soda dient, wird der Farbstoff durch verschiedene Säuren, Essigsäure, Weinsäure, Citronensäure niedergeschlagen. Auf diesen Eigenschaften beruht sowohl die Safflorfärberei, als die Bereitung des Safflorcarmin.

Die mit Safflor gewöhnlich erzeugten Farben sind: Hochroth, Kirschroth, Rosa und Farbentöne, die zwischen diesen liegen. Ponceau wird hervorgebracht, indem man der Seide einen Grund von Orlean giebt, sodann sie in den alkalischen, aber mit Wasser verdünnten und mit Citronensaft oder Essig versetzten Safflorauszug bringt, welche letztere Operation aber mehremale zu geschehen hat. Kirschroth oder Rosa werden auf ähnliche Weise, aber mit schwächeren, zuweilen den für Hochroth gebrauchten Bädern oft mit Zusatz von wenig Indigolösung gefärbt.

4. Rothfärben mit Rothholz. Die verschiedenen Sorten des Rothholzes, das Fernambuk- oder Brasilienholz, das Sapanholz und Brasilienholz (s. Art. Rothholz) haben alle in der Färberei Anwendung.

a. Auf Seide wird Rothholz nur zu unächtem Carmoisin verwendet. Die mit Seife angesottene Seide wird für ächtes Carmoisin gealaunt, doch ist die Alaunlösung etwas schwächer als bei der Cochenillefärberei, sodann abgespühlt und in einem Fernambukabsud gebracht, der nicht höher als auf 36 bis 37° C. erwärmt seyn darf. Dem Bade wird etwas Soda (etwa 3 Proc. vom Gewicht der Seide) zugesetzt, oder die Seide wird, nachdem sie $1/_2$ Stunde in dem warmen Bade gewesen, noch durch eine sehr verdünnte Sodalösung gezogen.

b. Auf Wolle. Die Zeuge werden in einem Bade angesotten, das auf 100 Wolle 25 Alaun und $12^1/_2$ Proc. Weinstein enthält, sodann in einer Fernambuklösung, die auf die angegebene Wollmenge aus 16 Theilen Farbholz gemacht worden, während $1/_2$ bis $3/_4$ Stunden gekocht, ausgewaschen und getrocknet. Durch Weglassen des Weinstein

und Zusatz von etwas Zinnchlorid wird die Farbe mehr ins Rosenrothe gezogen.

c. Auf Baumwolle wird das Rothholz mehr gebraucht als auf Wolle und Seide, und zwar zu Rosenroth, Purpur, Carmoisin und Amaranth.

Die Baumwolle, die gefärbt werden soll, muss zuerst mit Laugen gekocht werden, was ganz in derselben Weise geschieht, als wollte man sie zum Bleichen vorbereiten, sodann wird sie einer in der Baumwollfärberei häufig vorkommenden Operation, dem „Alaunen", unterworfen. Darunter versteht man das Passiren derselben durch eine lauwarme Alaunlösung, deren Alaungehalt sehr verschieden seyn kann, und bis zu $^1/_3$ vom Gewicht der Baumwolle gesteigert vorkommt, und welche zweckmässig mit etwas Soda (auf 3 Thle. Alaun 1 Thl. krystallisirte Soda) versetzt wird. Nach dem Durchnehmen durch diese Lösung wird die Baumwolle ausgerungen und getrocknet. Der alaunten Baumwolle wird nun ein Grund mit Orlean gegeben. Zu diesem Behufe wird Orlean, wie er in feuchten Klumpen käuflich vorkommt, mit seinem anderthalbfachen Gewicht krystallisirter Soda in Wasser gekocht, und in die klar abgegossene Abkochung (die sich lange aufbewahren lässt) die Baumwolle bei einer nicht bis zum Kochen gesteigerten Temperatur gebracht. Hierauf wird „gallirt", d. h. man führt die Baumwolle in eine heisse, durch Kochen bereitete, etwas gekühlte Galläpfellösung, zu deren Bereitung 25 bis 30 Proc. Galläpfel vom Gewicht der Baumwolle genommen wird. Die Gallusabkochung dient, unter zeitweiligem Zusatz frischer, für längeren Gebrauch. Nach diesen Vorbereitungen erfolgt eine Zinnbeize; es dient dazu eine Zinnchloridlösung von 5 Proc. B. (1,036 specif. Gewicht). Die gespühlten Zeuge werden endlich in einem Fernambukabsud, der weder zu heiss noch zu concentrirt seyn soll, in zwei Operationen, d. h. in zwei nacheinander angewandten Absuden ausgefärbt, ausgerungen, gewaschen und getrocknet.

Ins Purpurrothe wird das Fernambukroth gezogen durch einen Zusatz von Alaun zum Fernambukbad, Carmoisin dagegen fällt die Farbe aus durch Zusatz von etwas Sodalösung. Die mit Fernambuk auf Baumwolle erzeugten Farben sind alle unächt, d. h. gegen Licht und Seife nicht haltbar.

Eine der Türkischrothfärberei nachgeahmte Methode, wonach die Baumwolle 2 bis 3 mal mit alkalischer Oelbeize behandelt, getrocknet, sodann gallirt und endlich mit Zinnchlorid angebeizt wird, soll viel reinere und solidere Farben liefern, namentlich wenn nach Dingler's Vorschrift die concentrirte Rothholzabkochung mit abgerahmter Milch (auf 1 Pfd. Farbholz $^1/_2$ Pfd. Milch) versetzt, gekocht und durch Flanell filtrirt wird, wobei sich der in ihr befindliche falbe Farbstoff mit geronnenem Käsestoff ausscheidet. — Zu den rothen Farbmaterialien werden zuweilen noch gerechnet:

5. Sandelholz, dasselbe hat an und für sich beinahe keine Anwendung mehr zum Rothfärben, vielmehr dient es nur in Verbindung mit Schmak, Galläpfeln, Krapp oder Gelbholz für verschiedene Sorten Braun.

6. Die Alkannawurzel; von den Färbern Orcanette genannt, wird nur zu Violett, nie zu eigentlichem Roth gebraucht.

7. Mit der Orseille oder dem Flechtenroth hat es eine ähnliche

Bewandtniss wie mit dem Sandelholz, sie dient zur Hervorbringung mehrerer mit Roth verwandter Farbnüancen, namentlich des Lila, weniger aber zum Rothfärben selbst.

8. Der Orlean, Rocou der Färber, kann, obschon es wegen Unächtheit der Farbe selten geschieht, zum Färben des sogenannten Aurora dienen, und zwar sowohl auf Seide als auf Baumwolle. Die mit Seife abgekochte Seide wird zu diesem Behufe ganz einfach ohne Beize in ein klares alkalisches Orleanbad, von einer, je nach der Nüance wechselnden Stärke in lauwarmem Zustande eingebracht.

Von weit allgemeinerer Anwendung in der Wolle-, Baumwolle- und Leinewandfärberei ist:

9. Der Krapp. Das Krapproth auf Wolle ist, obwohl weniger feurig als das mit Cochenille oder Lacdye erzeugte, doch sehr solid. Man bringt die Wolle in eine siedende Lösung, die $^1/_4$ vom Gewicht der Wolle Alaun und $^1/_{16}$ gereinigten Weinstein enthält. Das Farbebad besteht aus heissem Wasser, in welches man ungefähr $^1/_3$ vom Gewicht der Wolle guten gemahlenen Krapp nebst $^1/_{24}$ Zinnchlorid bringt. Die aus der Beize genommene Wolle wird in die Farbflotte eingeführt und diese, allmälig zum Kochen gebracht, wenige Minuten im Sieden erhalten.

Auf Baumwolle kann durch ein dem vorigen ähnliches einfaches Verfahren ebenfalls Krapproth erzeugt werden, dasselbe ist aber weder so schön, noch so ächt als Türkischroth, weshalb es viel weniger vorkommt als dieses. Die Operationen bestehen 1) im Galliren ($^1/_4$ Gallus auf 1 Baumwolle in wässeriger Abkochung); 2) zweimaligem Beizen in Lösung von essigsaurer Thonerde (von 5^0 B.); 3) Trocknen nach jeder Beize; 4) Auswaschen; 5) Färben in einer Krappflotte, die etwa $^3/_4$ Krapp vom Gewicht der Baumwolle enthält. Geschönt werden die so gefärbten Zeuge durch ein heisses Seifenbad. Leinewand kann auf ähnliche Weise gefärbt werden.

Türkischroth. Die Fabrikation des Türkischroth oder Adrianopelroth oder Merinosroth soll, in Uebereinstimmung der Autoren, indischen Ursprungs seyn. Die Indier sollen die zum Färben bestimmten Zeuge in eine Mischung von Mirobolanenpulver (ein Gerbematerial) und Milch gebracht, dann den Sonnenstrahlen vor dem Färben ausgesetzt haben. Liegen auch Nachweise über solchen Ursprung der Türkischrothfärberei vor, so ist doch gewiss, dass diese Kunst ins westliche Europa unmittelbar nicht aus Indien, sondern aus der Levante gekommen ist. Vitalis, der Verfasser eines schon ziemlich alten, immer noch vielgebrauchten Lehrbuches der Färberei, berichtet, dass im Jahre 1747 griechische Färber nach Frankreich (Darnetal bei Rouen und Cubenas im Languedoc) gezogen seyen, um dort Fabriken zu errichten. Ein späteres Etablissement entstand zu Chaumond bei Lyon. Im Jahre 1765 soll die französische Regierung eine Anleitung zum Türkischrothfärben haben verfassen und drucken lassen. Zu Glasgow scheint 1790 das erste Etablissement entstanden und das Verfahren dem damaligen Professor der Chemie Black mitgetheilt worden zu seyn. Dasselbe wurde von Ure veröffentlicht.

Der Unterschied der Türkischrothfärberei von jedem anderen Färbeverfahren liegt in der Anwendung fetter Oele, mit welchen die Garne oder Zeuge, ehe sie mit der Beize und dem Farbstoff zusammenkommen, imprägnirt werden müssen. Das ganze Verfahren zerfällt in

mehrere, ziemlich scharf von einander getrennte Operationen, die wir in der Reihenfolge, wie sie auftreten, sowohl den leitenden Principien nach, als nach den in der Praxis beobachteten Einzelnheiten zu besprechen haben. Es sind: 1) das Entschlichten oder Reinigen der Baumwolle, 2) das Oelen, 3) das Alaunen, 4) das Galliren, 5) das Färben, 6) das Aviviren oder Schönen, zu welchem Geschäft auch das sogenannte Rosiren gerechnet werden kann.

1. Das Reinigen des Baumwollegespinnstes oder Gewebes.

In allen wohlgeführten Türkischrothfärbereien wird auf diese vorbereitende Operation die grösste Aufmerksamkeit verwendet. Ob die Baumwolle (und Leinwand) gebleicht oder gefärbt werden soll, sie muss vorher gewissen Operationen unterworfen werden, die dahin zielen die Spinnfaser blosszulegen. Von Natur nämlich haftet der Faser eine schwach gelblich gefärbte Substanz an, die sich vermöge einiger anderen, sie begleitenden Substanzen der entfärbenden Wirkung der Bleichmittel hartnäckig entzieht. Der die natürliche Faser einhüllende Körper ist harzähnlich, in Wasser nicht, in Alkalien wenig löslich, ausser ihm findet sich auf Garnen immer fettige Materie von der Verarbeitung herrührend, und die Zeuge enthalten ferner noch Schlichte, das ist Stärkmehl, Mehl u. s. w., oft mit geringen Mengen gewisser Salze, wie Zinkvitriol, Kupfervitriol u. s. w. gemengt. Auf die Beseitigung dieser Körper muss man bedacht seyn, ehe Bleichmittel zur Anwendung kommen können. Man hat also eine Art Entschälung oder Entfettung vorzunehmen, wie es bei Seide oder Wolle vor der Färbung zu geschehen hat, und die zu diesem Behufe angewendten Mittel sind zum Theil mechanische, zum Theil chemische. Die chemischen Thätigkeiten, welche man zu Hülfe ruft, sind: die auflösende Wirkung des kalten und heissen Wassers, dessen Gegenwart bei längerem Verweilen der Zeuge darin zugleich das Gähren, und in Folge dessen das Löslichwerden des Stärkmehles bewirkt; die verseifende Wirkung der Alkalien oft auch der alkalischen Erden (des Kalkes); die zersetzende Wirkung der Säuren, der verdünnten Schwefelsäure und Salzsäure, auf die gebildeten Seifen, sowie deren Bewirken der Verwandlung des Stärkmehls in Zucker und Gummi und dadurch erfolgendes Löslichwerden dieser Substanzen. Zwischen diese in zweckmässiger Reihenfolge angewandten Mittel werden zur Wegschaffung der löslichen oder unlöslichen Substanzen, die Arbeiten des Reibens Ausringens, Abspülens durch Ringmaschinen, Walken, Waschräder u. s. w. ausgeführt. Die Verfahren, welche man in den Fabriken zu dem genannten Zweck in Gebrauch findet, weichen in der Anordnung der Einzelheiten ziemlich weit von einander ab; in dem Nachfolgenden finden sich Beispiele einer sorgfältigern und umständlichern Behandlung, sowie solche, die zu dem höchsten Maasse möglicher Vereinfachung geschritten sind.

a. In Lancashire dient gewöhnlich folgendes Verfahren:

1) Einweichen in Wasser 3 Stunden. 2) Waschen im Waschrad 20 Minuten. 3) Kochen mit dünner Kalkmilch 8 Stunden. 4) Waschen im Waschrad 20 Minuten. 5) Kochen in einer Sodalösung (20 Pfd. Sodaasche auf 1000 Pfd. Zeug und so viel Wasser, dass die Masse bedeckt ist) 9 Stunden. 6) Waschen im Waschrad 20 Minuten. 7) Ein-

weichen in verdünnte Schwefelsäure von 1,025 specif. Gewicht 30 Minuten. 8) Waschen und Trocknen.

b. Ein ähnliches Verfahren giebt Persoz, als in der Fabrik von Fries in Guebwiller im Gebrauch, unter dem Namen des „amerikanischen“ an.

1) Beuchen in Kalkmilch (auf 1000 Pfd. Zeug etwa 20 Pfd. Kalk) während 20 bis 24 Stunden. 2) Waschen und Ausringen. 3) Nochmaliges Beuchen in Kalkmilch von gleicher Stärke und Dauer wie das erstemal. 4) Waschen und Ausringen. 5) Einweichen in einer verdünnten lauwarmen Säure von 1° B. 6) Waschen und Ausringen. 7) Behandeln in Sodalösung (auf 1000 Pfd. Waare 60 Pfd. krystallisirte Soda). 8) Waschen nnd Ausringen.

Diese beiden Verfahren haben das Gemeinschaftliche, dass Aetzkalk zuerst zur Anwendung kommt, und dass die beiden übrigen chemischen Agentien Soda und Schwefelsäure sind. Obwohl von bedeutenden Autoritäten der ersten Einwirkung mit Aetzkalk das Wort geredet wird (wobei jedoch immer ein völliges Untertauchen der Stoffe streng empfohlen wird), so finden sich doch viele Etablissements, die den Kalk aus Besorgniss corrodirender Wirkungen hinweglassen. Die Meinungen über die alkalischen Laugen sind ebenfalls nicht fest, denn während von Vielen das kohlensaure Natron als besser gerühmt wird, findet man es in grossen Rothfärbereien Englands beseitigt und Aetznatron an dessen Stelle angewendet. Endlich tritt nach vielen Vorschriften (und dies wohl mit entschiedenem Vorzug) Salzsäure an die Stelle der Schwefelsäure.

c. Gréen empfiehlt mit Rücksicht auf die Schonung der Festigkeit der Faser folgendes Verfahren: 1) Einweichen in sehr schwache Sodalösung ($^1/_5$ Proc. Soda haltend) während 48 bis 50 Stunden. 2) Waschen und Ausringen. 3) Einwirken einer Aetzsodalauge von 1,084 specif. Gewicht während 24 Stunden. 4) Waschen und Ausringen. 5) Einweichen in verdünnte Salzsäure ($^1/_2$ Volumprocent starker käuflicher Säure haltend) $^1/_2$ Stunde. 6) Waschen und Ausringen. 7) Beuchen in einer zweiten Aetznatronlauge von 1,062 specif. Gewicht während 24 Stunden. 8) Waschen und Ausringen. 9) Einweichen in dasselbe Säurebad wie oben (unter 5). 10) Einlegen in Aetzlauge von 1,060 specif. Gewicht während 12 Stunden.

d. In schweizerischen Rothfärbereien findet sich am häufigsten das nachfolgende Verfahren in Anwendung.

1) 1040 Pfd. Zeuge werden in grosse Kufen gebracht, und mit Wasser von ungefähr 25° C. übergossen, welches im Sommer 2, im Winter 4 Tage darüber stehen bleibt. 2) Walken der Zeugstücke. 3) Beuchen in Kesseln mit Doppelboden und Steigrohr in einer verdünnten Sodalösung, die etwa 50 Pfd. krystallisirte Soda auf die zum Bedecken nöthige Wassermenge enthält, und Kochen während 9 Stunden. 4) Nochmaliges Beuchen durch 9 stündiges Kochen in einer Sodalauge von der halben Stärke wie die vorige. 5) Walken. 6) Trocknen.

Als ein wesentliches Merkmal vollständig erreichter Reinigung der Baumwollstoffe ist die Eigenschaft anzusehen, dass ein trockenes abgerissenes Stückchen in kaltem Wasser sich sogleich benetzt und untersinkt.

Der Process des Reinigens ist ein sehr zeitraubender und nimmt

wegen des langen Kochens beim Beuchen viel Brennmaterial in Anspruch; die unzähligen Verbesserungen, welche für denselben in Vorschlag gekommen sind, erstrecken sich daher meist auf Systeme von Apparaten, vermöge welcher die Operationen ohne Unterbrechung ausgeführt werden können, und auf Anwendung kalter Laugen an der Stelle kochender Flüssigkeiten.

2. Das Oelen, die Oelbeize, *huilage.*

Man versteht unter Oelbeize das Durchziehen der Gespinnste oder Gewebe durch eine Emulsion eines fetten Oeles in der Lösung eines kohlensauren Alkalis, welcher zuweilen Kuhkoth zugesetzt wird, Trocknen der Waare und Wiederholen des Verfahrens. In dieser Operation liegt, man darf sagen, das Räthsel der Rothfärberei. Wenn einerseits Alles, was man als Theorie der Wirkungsweise der Oele beim Krappfärben aufgestellt hat, weit entfernt ist, eine befriedigende Einsicht in den Vorgang zu gewähren, so stellt auf der anderen Seite die Praxis, eben in Folge des Mangels leitender Principien, das Bild einer ängstlich tappenden, viel Ueberflüssiges an sich tragenden Routine dar. Man hat die Löslichkeit der rothen Krappfarbstoffe in fetten Oelen früher schon gekannt, und in jüngster Zeit erst hat E. Schwarz gezeigt, dass dieselbe wirklich sehr beträchtlich ist, die Meinung aber, es könne aus diesem Verhalten die Rolle des Oels beim Krappfärben abgeleitet, dasselbe als Vermittler zwischen Farbstoff und Faser angesehen werden, ist nicht statthaft. Man hat vollständige Gewissheit darüber, dass vermöge der eigenthümlichen Umstände, unter welchen das Oel auf die Zeuge gebracht wird, dasselbe sich wesentlich verändert, und das unverändertes, mit der Faser nicht verbundenes Oel ein Hinderniss des Anhaftens der Farbe auf dem Zeuge ist, wie ja fette Oele deshalb als Schutzpappen in der Zeugdruckerei gebraucht werden. Weil man die Erfahrung machte, dass das Eintauchen in Oel und Trocknen der Zeuge ein durchaus untaugliches Verfahren ist, und dass das Oel, in Lösung von kohlensauren Alkalien emulsionsartig vertheilt, bis jetzt das einzig fördernde Mittel ist, es auf die Zeuge zu bringen, wollte man den Vorgang der Veränderungen, welche das Oel auf der Faser erfährt, auf einen Verseifungsprocess zurückführen; allein es ist ebenso gewiss, dass die Anwendung des kohlensauren Alkali (und nach einigen Vorschriften sogar des doppelt-kohlensauren Alkali) bei der gegebenen Temperatur wenig geeignet ist, den Seifenbildungsprocess zu befördern, als es sicher ist, dass Seifenlösungen oder fertig gebildete Fettsäuren als Ersatz für das Gemisch von Oel und kohlensaurem Alkali ganz ungeeignet sind. Es ist somit weder das Oel an sich, noch die daraus gebildeten Fettsäuren, welchen die Eigenschaft des Fixirens der Krappfarbstoffe zugeschrieben werden darf; aber über das Wesen der Umwandlungsproducte ist man keineswegs aufgeklärt. Was Persoz über einige von Weissgerber angestellte Versuche berichtet, nach welchen sich das Fett von der Baumwolle mit Aceton abziehen lasse, und sich als frei von Glycerin erweisen soll, bringt uns den Kern der Frage nicht viel näher. Das Einzige, was man über die durch Luft- und Wärmeeinfluss veränderten Eigenschaften des Oeles weiss, ist, dass es in verdünnten alkalischen Laugen schwerlöslich ist und fest auf der Faser haftet. Beides wird daraus geschlossen, dass sich das Oel bei dem sogenannten Klarziehen (Durchnehmen durch verdünnte Sodalauge) von

dem Garn oder Stoffe nicht abziehen lässt. Von der Zusammensetzung des veränderten Oeles weiss man nichts, und man hat sich darum nicht zu wundern, wenn die Versuche von E. Schwarz, das Oel durch Erhitzen mit concentrirten alkalischen Laugen, oder durch Salpetersäure, oder durch Chlorkalk in den zum Beizen geeigneten Zustand vorher zu versetzen und dann auf die Faser zu bringen, negative Resultate hatten. Nichtsdestoweniger mag seine Folgerung richtig seyn, dass es zum Erzielen schöner und haltbarer Farben nothwendig ist, dass die Veränderungen auf der Baumwolle selbst und allmälig vor sich gehen. Für die weitere Annahme, von welcher auch E. Schwarz bei seinen Versuchen ausgegangen zu seyn scheint, dass die Veränderungen, die das Oel auf der Faser erfährt, in einer Oxydation bestehen, sprechen manche Anzeigen, die gewiss aller Beachtung werth sind. Man hat beobachtet, dass geölte aufgehängte Stücke nach dem Zusammennehmen und Liegenlassen sich bis zur Entzündung erwärmten, und es ist aus dem Grunde der erkannten Feuersgefahr in einigen Gegenden, wo der Gebrauch besteht, die geölten Stücke eine gewisse Zeit lang in Haufen liegen zu lassen, sogar polizeilich vorgeschrieben, dieselben in unterschlagenen Kisten, in kleinere Partien vertheilt, unterzubringen. Aufmerksame und intelligente Rothfärber versichern, dass die Stärke der Garne und Gewebe immer, wenn auch nicht beträchtlich, durch das Oelen und darauf folgende Aushängen in Wärme und Luft, leide, und dass die etwas mürbe gewordenen sich gewöhnlich am schönsten färben. Der Vorgang, welchen das Oel auf den Zeugen erfährt, ist demnach wahrscheinlich der Anfang einer Sauerstoffaufnahme, die bei dazu günstigen Umständen, welche von dem Färber gekannt und vermieden werden müssen, in Selbstentzündung übergeht.

Gastard, der, nach Persoz, sehr feuriges Türkischroth liefern soll, giebt dem Zeuge nach jedem Oelbad ein Bad von verdünnter Salpetersäure, in der Absicht, den Process, den er entschieden für eine Oxydation hält, zu beschleunigen.

Darüber, ob die Potaschenlauge nur als Vehikel zu einer suspensionsartigen Vertheilung des Oeles diene, oder daneben eine chemische Rolle übernehme, hat E. Schwarz ebenfalls Versuche angestellt. Er rührte das Oel in Eigelb oder Lösung von arabischem Gummi, und imprägnirte die Zeuge damit, fand aber, dass dieselben sich ganz untauglich zum Färben zeigten. Es ist nicht zu übersehen, dass die einhüllende Wirkung dieser Substanzen auf das Oel vielleicht die einzige Ursache des Misslingens war, und die Möglickeit, das Alkali zu umgehen, ist damit keineswegs verneint. Dennoch darf angenommen werden, dass die für den Färbeprocess nothwendigen Veränderungen des Oeles in Gegenwart des Alkali leichter von Statten gehen, als ohne dasselbe. Die Nothwendigkeit emulsionsartiger Vertheilung des Oeles folgt aber daraus noch nicht. Es soll, nach Persoz, ein Verfahren bestehen, wonach das Imprägniren der Zeuge mit einer Lösung von doppelt-kohlensaurem Alkali einen ersten Theil und das Oelen den zweiten Theil der Operationen ausmacht, ein Verfahren, das aber nothwendig macht, dass man den unvermeidlichen Oelüberschuss durch Bedecken der beiden Seiten des Zeugstückes mit ungeölten Stücken und Passiren der drei Stücke zwischen zwei glatten Walzen entfernt.

Das Oelen der Zeuge oder Garne wird nie in einer Operation abgethan, es ist vielmehr ein sehr mühevolles Geschäft; um so mehr

müssen die Versuche erwähnt werden, die gemacht sind es zu vereinfachen.

E. Schwarz erhitzte die einmal durch die alkalische Oelemulsion hindurchgenommenen Zeuge in Dampf von 110° C., und wiederholte das Verfahren zweimal, fand aber, dass die Stärke des Stoffes dabei litt; wenn er das einfach-kohlensaure Alkali durch doppelt-kohlensaures Salz ersetzte, war dem letztern Uebelstand ausgewichen. Greenwood und Mercer lassen nach ihrem, in England patentirten Verfahren die mit Sodalösung imprägnirten Zeuge durch auf 60 — 70° C. erwärmtes Oel, dem wenig kohlensaures Natron zugesetzt ist, passiren, und führen zuletzt nochmals durch alkalische Lauge, um den Oelüberschuss zu entfernen. Indessen sind diese Versuche vereinzelt geblieben, vielleicht aber bedient sich die wahrscheinlich grösste Rothfärberei von Steiner in Acrington in Lancashire für Erzengung äusserst feurigen Rothes eines Verfahrens, das den langwierigen und viel kostenden Process der Oelbäder vereinfacht.

Was die Wahl des Alkali angeht, so finden wir auf dem Continent beinahe überall, ob mit Recht, bleibt dahingestellt, Potasche und nicht Soda vorgeschrieben. Den Kuhkoth dagegen lassen mehrere der bekannten Methoden weg, während er bei vielen Autoren für unentbehrlich gilt. Alles, was man über seine Wirkungsweise sagt, scheint sehr verworren. Während er nach dem Einen, vermöge einer Art Gährung wirken soll, enthält er nach dem Anderen selbst Fette in dem zum Fixiren des Farbstoffes geeigneten Zustand, und endlich will man ihn darum für nothwendig halten, weil er die Selbstverbrennung der Zeuge hindern soll.

Das Oel, welches jetzt in den meisten Fabriken zur Anwendung kommt, ist das Olivenöl, und zwar diejenige Sorte, die als letzter Rückstand, nachdem die Oliven vorher mit heissem Wasser behandelt worden, durch Auspressen gewonnen wird. Dasselbe enthält viel Extractivmaterie, die es zu dem vorliegenden Gebrauch geeigneter machen soll, und kommt unter dem Namen Letzeröl, *huile tournante*, vor. Ein Oel wird dann für die Oelbeize als tauglich angesehen, wenn es, mit schwacher Potasche oder Sodalauge geschüttelt, sogleich einen, längere Zeit stehenbleibenden gelblichen Rahm bildet.

Die Einzelnheiten des Verfahrens, um der Baumwolle die Oelbeize zu geben, weichen ziemlich von einander ab, sämmtliche laufen aber darauf hinaus, dass der erste Theil der Operationen das Imprägniren mit Oel und dessen Veränderung auf dem Zeug, der zweite Theil das Abziehen des überschüssigen, noch unveränderten Oeles bezweckt,

Nachfolgend finden sich die Verfahrensarten einiger der für Türkischrotherzeugung bekannteren Fabrikbezirke beschrieben. Alle Quantitätsangaben beziehen sich, wo nichts anderes angegeben, auf 1000 Pfd. Baumwolle, die Aräometergrade sind Beaumé'sche, die Thermometergrade Celsius'sche.

a. Verfahren in Glasgow, nach Thomson.

45 Liter Olivenöl werden mit 65 — 70 Liter Schafkoth, ferner mit 180 Liter Sodalösung von 1,06 specif. Gewicht und 45 Liter Potaschenlösung von 1,04 specif. Gewicht, und endlich so viel kaltem Wasser gemischt, dass das Ganze 1000 Liter ausmacht, und das specif. Gewicht ungefähr 1,020 — 1,025 beträgt. Diese Brühe wird möglichst stark gerührt, und die Zeuge in der Grundir- oder Klotzmaschine

damit imprägnirt. Dieselben werden bei günstigem Wetter im Freien, bei schlechtem in Trockenstuben getrocknet, und das Durchführen durch die Oelbeize und das Trocknen noch zweimal wiederholt. Nach solchen dreimal wiederholten Operationen führt man die Zeuge durch eine Potaschenlösung von 1,0075 — 1,01 specif. Gewicht und von einer Temperatur von 48° C., windet sie aus und trocknet. Hierauf kommen sie in eine neue Flüssigkeit aus 45 Liter Oel, 135 Liter Sodalauge von 1,06 specif. Gewicht und 45 Liter Aetzkalilauge von 1,04 specif. Gewicht, mit Wasser verdünnt bis zu 1000 Liter. Damit werden die Zeuge viermal zusammengebracht, und jedesmal zuerst einige Stunden auf den Bleichplan gelegt, sodann in Trockenstuben getrocknet. Endlich führt man die Stoffe durch ein Gemisch von Potasche und Sodalauge von 1,01 — 1,0125 specif. Gewicht, auf 48° C. erwärmt, ringt dieselben aus und trocknet sie.

b. Verfahren im Elsass, nach Persoz.

585 — 650 Pfd. Olivenöl und 1,500 Pfd. Wasser, das 9 — 10 Pfd. Potasche gelöst enthält, werden jedes in 3 Theile getheilt. Die Mischung geschieht, indem man der einen Portion des Oeles allmälig die Potaschenlösung unter starkem Umrühren zur Bildung einer Emulsion zusetzt. Von der Stückzahl der Zeuge wird ein Drittel in diesem Bade durchgenommen, sodann an einem kühlen Ort 10 — 12 Stunden auf Haufen geschichtet, und endlich bei 60° C. getrocknet. Während des Trocknens der ersten Partie, wird die zweite auf gleiche Weise in Arbeit genommen, und so die dritte, wenn die zweite sich in der Trockenkammer befindet. Jede Partie geht 7 — 8mal durch ihr Bad und nach jeder Durchtränkung folgt wie beim erstenmal mehrstündige Ruhe und Trocknen in der Hitze. Durch eine solche Theilung wird der ununterbrochene Fortgang der Arbeit bezweckt. Das Entfetten geschieht durch zweimaliges vierundzwanzigstündiges Einweichen in einer Lösung von Potasche von 2° B., Waschen und Ausringen. Die abfliessende Brühe giebt das sogenannte alte Weissbad und dient zum Auffüllen der Oelbäder, wenn diese nach wiederholtem Durchgang der Stücke zu viel an Flüssigkeit verloren haben.

c. Verfahren in den Schweizer Rothfärbereien.

Die Stücke werden durch neun verschiedene Operationen genommen.

Erste Oelbeize. 90 Pfd, Oel, 600 Pfd. Potaschenlauge von 4° B. und 300 Pfd. Kuhkothbrühe (die dünne von Absatz befreite Flüssigkeit aus 100 Pfd. Kuhkoth, der in 300 Pfd. alter Weissbrühe eingerührt worden) werden gemischt und die Mischung auf 50° C. erwärmt. Die Zeugstücke werden in der warmen „Hänge“ (einer Trockenkammer) auf 60° C. erwärmt und warm durch die Oelbeize genommen, dann 2 — 3, oder zur Winterzeit 4 Tage an der Luft hängen gelassen, und zuletzt bei etwa 60 — 62° C. getrocknet.

Zweite Oelbeize. 80 Pfd. Oel und 900 Pfd. Potaschenlauge von 3° B. werden auf 50° C. erwärmt und innig gemischt, die Stücke werden aus der Wärme genommen und noch warm durch diese Flüssigkeit gezogen, sodann wie nach der ersten Oelbeize zuerst an der Luft, darauf in der Wärme von 60° C. getrocknet.

Die dritte und vierte Oelbeize werden jede aus 60 Pfd. Oel und 900 Pfd. Potaschelauge dargestellt, die Mischung auf 30° C. gebracht, die Stücke warm durchgezogen, ausgehängt und getrocknet wie die beiden vorigen Male.

Die fünfte und sechste sogenannte Laugenbeize wird aus alter „Weissbrühe“ und dreigrädiger Potaschenlauge dargestellt, in einer solchen Flüssigkeit, die etwa 2° B. specif. Gewicht hat, werden die Stücke zweimal durchgenommen, und nach jedem Mal wie in den vorangegangenen Operationen getrocknet.

Die siebente und achte Beize bestehen aus ähnlichen Mischungen von alter Weissbrühe und Potaschenlauge, von etwa 1° B. specif. Gewicht, zweimaliges Durchnehmen der Stücke, darauf Aushängen und Trocknen.

Die neunte Operation ist ein Durchnehmen durch warmes Wasser, Aushängen an die Luft und Trocknen in der Wärme, wie oben angegeben.

Nun werden die Stücke 8—12 Stunden lang in laues Wasser eingeweicht, ausgerungen, um die ölhaltige Brühe zur Laugenbeize zu gewinnen, und gewalkt, bis die ablaufende Flüssigkeit klar ist, zuletzt getrocknet.

Persoz giebt ein von den Obigen etwas abweichendes Verfahren, als in schweizerischen Färbereien gebräuchlich an. Nach demselben werden vier Oelbäder gegeben, deren jedes aus 66,5 Pfd. Oel, 50 Liter Potaschenlösung von 25° B., 575 Liter Wasser und 155 Liter Brühe, die über gefaultem Kuhkoth, der mit etwas Kuhharen gemischt war, gestanden, besteht. Man erwärmt auf 30° C., lässt die Zeuge hindurchgehen, lässt sie dann 12 — 18 Stunden noch nass in einer Kiste liegen, hängt sie an die Luft und zuletz in Trockenkammern, die auf 62° C. erwärmt sind. Auf diese vier Oelbäder erfolgen vier schwächere, das „Klarziehen“ in Flüssigkeiten, die aus Wasser und den Resten der Oelbäder bereitet werden, und Trocknen bei 60° C. Das Entfetten endlich geschieht in Wasser von 30° C., Schlagen und Ausringen der Stücke, wobei die abfliessende Brühe gesammelt werden soll. Es ist indessen gewiss, dass das Liegenlassen der Stücke in Kasten zusammengehäuft, sowie die Beimengung von Kuhharen mehr und mehr beseitigt wird, und dass die Laugenbäder schwachen Zusatz von Alkali erhalten, sowie dass auf das Aushängen an die Luft nach jeder Operation grosses Gewicht gelegt wird.

3. Die Alaunbeize, das Alaunen und Galliren (*alunage et engallage*).

Die geölten und vom Ueberschuss unveränderten Oeles befreiten Stücke werden immer in die Lösung eines Alaunerdesalzes gebracht. Das heute immer noch gewöhnlichste Verfahren besteht in Anwendung von Alaun und gleichzeitig einer Gerbsäurelösung. Für die Rolle der letzteren wird angeführt, sie bewirke eine leichtere Zersetzung des Alauns und das Zurücklassen der Basis auf der Faser. Auf die Intensität der Farbe habe sie keinen Einfluss, wohl aber bewirke sie ein festeres Anhaften derselben auf der Baumwolle. Nach Persoz hat D. Köchlin gefunden, dass diese letztere Rolle namentlich bei solchen Stücken scharf hervortrete, die zum Behufe des Wegätzens einzelner Stellen durch ein Chlorbad gezogen werden müssen. Nach dem Durchgange der Stücke durch Gerbstoff und Alaunlösung nimmt man sie durch verdünnte Kreidemilch, wodurch basischer (kubischer) Alaun, durch Entziehen von Schwefelsäure erzeugt und die Alaunerde zum festeren Haften an der Faser disponirt wird. Den nämlichen Zweck erreichen andere Fabrikanten durch Substituirung der essigsauren Thonerde an

der Stelle des Alauns. Dies ist die sogenannte Rothbeize der Färber (in der Regel durch Zerlegen von Alaun mit Bleizucker bereitet, und noch schwefelsaures Kali, oft noch basisch schwefelsaure Thonerde enthaltend; s. Art. Beizen), ein Salz, dem an und für sich die Eigenschaft zukommt, Alaunerde oder doch eine stark basische Verbindung derselben auf der Faser zurückzulassen.

Man führt den Process des Alaunens und Gallirens auf folgende Weise aus (alle Verhältnisse auf 1000 Pfd. Waare gerechnet).

a. In Glasgow, nach Thomson.

180 Pfd. aleppischer Galläpfel oder 330 Pfd. Schmak, oder ein Gemenge von 90 Pfd. Galläpfel und 165 Pfd. Schmak werden mit 1100 — 1200 Liter Wasser durch Kochen extrahirt. Die auf etwa 900 Liter gebrachte Lösung wird nach dem Durchseihen auf 28 — 36° C. erwärmt, und darin Zeuge oder Garne durchgenommen.

Das Alaunen geschieht durch Bereiten einer Alaunlösung von 1,04 specif. Gewicht, die man mit Potasche- oder Sodalösung versetzt, bis sie durch Ausfällung von Alaunerde beginnt trüb zu werden. In diese trübe Flüssigkeit, die auf 38 — 50° C. erwärmt wird, bringt man die Zeuge und lässt sie 12 Stunden darin. Es erfolgt sodann ein Trocknen im erwärmten Raume und darauf Auswaschen.

b. Im Elsass, nach Persoz.

Der dort übliche Process des Beizens und Färbens hat das Eigenthümliche, dass zweimal gebeizt und zweimal gefärbt wird. Eine für etwa 500 Pfd. Baumwolle hinreichende Flüssigkeit erhält man durch wiederholtes Auskochen von 20 Pfd. gestossenen Galläpfeln, Verdünnen der Abkochung auf 300 Liter Flüssigkeit und Auflösen von 32 Pfd. Alaun in derselben. Die Brühe wird auf 70° C. erwärmt, die Stücke durch dieselbe gezogen, sodann während 2 Tagen in einem auf 45° C. erwärmten Trockenraume aufgehängt, endlich durch eine starke und gewärmte Kreidebrühe genommen und wieder ausgewaschen

c. In schweizerischen Rothfärbereien.

Man lässt die Stücke durch eine 24 Stunden nach der Bereitung ruhig gestandene Abkochung von Gerbstoffen zweimal passiren, zu welcher auf 100 Gewichtstheile Wasser 4 Gewichtstheile gestossene Galläpfel und 8 Gewichtstheile Schmak genommen werden. Die Stücke werden dann bei 45° C. getrocknet, sodann zweimal durch eine auf 40° C. erwärmte Alaunlösung geführt, zu welcher im Verhältniss zur nöthigen Wassermenge 6 Proc. (zu anderen bis 12 Proc.) Alaun und $^1/_3$ Proc. Potasche genommen wird. Die alaunten Stücke führt man endlich durch ein Kreidebad, das $^1/_6$ vom Gewicht der Stücke Kreide enthält und auf 50° C. erwärmt gehalten wird. Die Stücke werden so langsam durchgezogen, dass jede Zeugstelle 5 Minuten mit der Kreide in Berührung ist, zuletzt werden sie in Waschräder gut gewaschen und endlich getrocknet.

Persoz giebt Verhältnisse der Materialien an, die von den hier bezeichneten wenig abweichen.

4. Färben.

Zum Färben in der Krappflotte braucht es Siedhitze. Man färbt entweder bei freiem Feuer in kupfernen Kesseln, oder bei einströmendem Dampf in hölzernen Kufen, oder, um das Verdünnen der Flüssigkeit durch die Condensationswasser zu vermeiden, mit Dampf, der in einem

Schlangenrohr am Boden der Kufe durch die Flotte zieht. Einige Färber färben nur einmal, andere zweimal mit dazwischen angebrachter Beize. Die Quantität des zu nehmenden Krapp entspricht dem gleichen bis höchstens doppelten Gewicht der Zeuge oder Garne. Gebräuchliche Zusätze zum Krapp sind Ochsenblut oder bisweilen Leimlösung, über deren Wirksamkeit keine genügende Erklärung vorliegt. Der Schmak, der in ungefähr $^1/_{10}$ vom Gewicht des Krapp angewandt wird, soll auf die Ausgiebigkeit des letzteren, nach mehreren Autoren, günstigen Einfluss haben, dagegen sey das Roth minder solid. Ein allseitig empfohlener Zusatz beim Krappfärben ist aber Kreidepulver. Es sollen schon die Indier die Erfahrung gemacht haben, dass ihr Roth mit gewissen Wassern von grösserer Härte weit besser ausfalle, als das mit weichen Wassern gefärbte.

J. M. Hausmann, der in der Nähe von Rouen sehr schöne Nüancen erzeugte, erlangte in seinem in die Nähe von Colmar verlegten Geschäft, beim Einhalten des sonst ganz gleichen Verfahrens, nur dann taugliche Farben, wenn er den Flotten Kreide zusetzte. Darüber scheint kein Widerspruch mehr zu erwarten, dass Kreidezusatz zum Krappfärben, namentlich mit solchen Krappen, die nicht auf kalkreichen Boden gewachsen sind, nöthig ist, aber über die Rolle des Kalkes ist man keineswegs hinreichend im Klaren. Man hat früher schon (Leuchs) und neuerlich wieder hat Schunck angenommen, er sättige die in Krapp enthaltenen Säuren, Pectinsäure und harzartige Körper, allein da er durch andere Basen nicht vertreten werden kann, muss ihm noch eine andere Rolle zukommen. Persoz hat gefunden, dass die Asche von türkischroth gefärbten Zeugen, die von aller mechanisch anhaftenden Kreide durch schwache Säuren befreit waren, stets Kalk, und zwar in einem ganz constanten Verhältnisse zur Alaunerde ($3\,CaO : Al_2\,O_3$) enthielten; der Kalk macht also, wie es scheint, einen wesentlichen Bestandtheil der mit der Faser inniger verbundenen Stoffe aus. Welchem der im Krapp gefundenen beiden rothen Farbstoffe, dem Alizarin oder dem Purpurin, der Hauptantheil an der Hervorbringung so feurigen und soliden Rothes wie das Türkischroth zukomme, ist ebenfalls noch eine offene Frage. Die Widersprüche der Ansichten der um unsere Kenntniss der Krappfarbstoffe meistverdienten Chemiker finden sich im Artikel Krapp zusammengestellt, (s. d.).

Das Ausfärben geschieht in nachfolgender Weise.

a. In Glasgow, nach Thomson.

Man fährt mit den Stücken in den Farbkessel, der kaltes Wasser und auf je 1 Pfd. Baumwolle (je nach der Dicke) 1 — 2 Pfd. Krapp, und für das Gesammtquantum der auf einmal zum Färben kommenden Waare von 25 Pfd. etwa 9 Pfd. Ochsenblut enthält, heizt, dass in etwa einer Stunde die Flotte ins Kochen kommt, und unterhält dies 2 Stunden, während welcher Zeit die Stücke immerwährend mit den Haspel durch den Kessel bewegt werden.

b. Im Elsass, nach Persoz.

Zehn Stücke Zeug kommen zusammen in den Kessel; es kommt im Ganzen auf jedes Stück, je nach der Länge und Breite, 12 — 18 Pfd. Krapp. Dieser wird in zwei gleiche Theile getheilt, und die erste Hälfte davon benutzt zum ersten Ausfärben. Der Krapp mit 3000 bis 3600 Pfd. Wasser und etwas Kreide werden in den Kessel gebracht, die Stücke in die Flüssigkeit eingeführt und das Bad sehr langsam

erwärmt, so dass es erst nach $2^3/_4$ Stunden ins Kochen kommt, worin es nur $^1/_4$ Stunde erhalten wird. Nach diesem Färben (*retirage*) werden die Stücke gewaschen, ausgerungen und getrocknet, worauf das zweite Alaunen und Galliren, wie oben angegeben, erfolgt. Das nachher vorgenommene zweite Ausfärben unterscheidet sich in nichts von dem ersten als dadurch, dass die Kreide wegbleibt.

c. In der Schweiz.

Zehn Stücke Zeug werden zusammen gut getrocknet in die Farbflotte eingeführt. Die Farbkufe enthält 1800 Pfd. Wasser, dem 20 Pfd. Ochsenblut beigegeben worden ist. Auf 1 Pfd. Zeug (gewöhnliche Calico) wird etwa $1^1/_2$ Pfd. Krapp und $^1/_{10}$ vom Krappgewicht Schmak genommen. Dickere Stücke brauchen weniger Krapp. Man setzt noch Kreide zu und erwärmt so, dass nach $2^1/_2$ Stunde das Kochen eintritt, und lässt $^1/_2$ Stunde kochen. Nach dem Färben werden die Stücke gewaschen.

Die Verhältnisse, welche Persoz als in schweizerischen Rothfärbereien geltend angiebt, sind: 20 Kilogramm Zeug, 20 — 30 Kilogramm Paluds (Krappsorte — s. Art. Krapp), $2^3/_4$ Kilogramm Schmak, 17 Liter Ochsenblut. Dauer des Färbeprocesses wie oben.

5. Das Schönen (Aviviren und Rosiren).

Die gefärbte Baumwolle hat, unmittelbar aus dem Krappkessel kommend, immer eine trübe braunrothe Farbe. Es ist Aufgabe der Nachbehandlung, diese Farbe in eine mehr feurige umzuwandeln. Die Arbeit zerfällt in zwei Operationen. Die erste besteht darin, die gefärbte Waare der vereinigten Wirkung einer alkalischen Flüssigkeit, wesentlich aus Seife- mit etwas Potasche- oder Sodalösung bestehend, und einer über 100° C. gehenden Hitze auszusetzen. Diese Operation heisst Aviviren im engeren Sinne. In der zweiten Operation kommt eine Zinnverbindung, und zwar gewöhnlich Zinnchlorür, ebenfalls unter Erhitzung zur Anwendung. Dieser zweite Theil des Geschäftes heisst Rosiren. Zuweilen werden die beiden Operationen nicht streng aus einander gehalten, und es kommt schon bei der ersten nebst Seifenlösung Zinnsalz in Anwendung. Das Seifenbad hat jedenfalls zunächst die Bestimmung, den nicht mit der Faser verbundenen Farbstoff wegzunehmen, denn dasselbe wird immer stark gefärbt. Man will von avivirten Zeugen auch eine fette Substanz neben dem Farbstoff abgezogen haben, die sich aber auf den nicht avivirten Zeugen nicht finden soll. Diese Betrachtung von G. Schwarz scheint sehr der Bestätigung und Ergänzung nach der Seite hin zu bedürfen, ob die gefundene fette Säure wirklich einen Bestandtheil der Verbindungen ausmache, welche die Färbung bedingen. Persoz sucht die Wirkung der Seife (der Soda beigemischt ist) in der Auflösung der letzten auf der Faser gebliebenen Fettspuren von den Oelbädern, eine Ansicht, die zu G. Schwarz's Beobachtung sehr wenig passt. Von den Zinnsalzen hat man die Beobachtung gemacht, dass sie mit dem Krappfarbstoff gelbrothe Lacke bilden, und es lag nahe, aus diesem Verhalten ihre Rolle bei dem sogenannten Rosiren zu erklären. Es werde, so wird angenommen, die Thonerdeverbindung des Farstoffes theilweise in die Zinnverbindung umgewandelt. Die Avivirkessel sind gewöhnlich runde geschlossene Kupferkessel mit Dampfröhre, die aus einem Dampfkessel den Dampf zuführt.

Man führt das Geschäft des Avivirens aus:

a. In Glasgow, nach Thomson.

Durch 12 — 14stündiges Kochen der Zeuge in Laugen von 50 Pfd. Soda und 80 Pfd. Seife, und etwa 800 Liter der alkalischen Flüssigkeit, die unmittelbar vor dem Galliren gebraucht wurde, nebst dem zum Bedecken der Stücke nöthigen Wasser. Das Rosiren nimmt man vor durch Kochen der avivirten Stücke in einer wässerigen Lösung von 50 — 60 Pfd. Seife und 10 — 12 Pfd. krystallisirtem Zinnsalz, und dem zum Bedecken der Stücke nöthigen Wasser ebenfalls in einem geschlossenen Kessel und durch Erhitzung bis zu 120° C. Nach dem Rosiren werden die Stücke während einiger Tage auf den Rasen gelegt.

b. Im Elsass nach Persoz.

In einem bis zu zwei Dritteln des Raumes mit Wasser gefüllten Kessel, das zur Bedeckung der in Arbeit befindlichen Stücke hinreicht, sind etwa 6 Kilogramm und 1,5 Kilogramm Potasche gelöst, in dieser Flüssigkeit werden die Stücke 8 Stunden lang gekocht. Die Kessel fassen etwa 3000 — 3600 Pfd. Wasser, und die in jedem Kessel zusammen in Arbeit kommende Baumwolle mag 120 — 130 Pfd. betragen.

Ein zweites Aviviren erfolgt durch ebensolanges Kochen in den gleichen Kesseln, worin in der angegebenen Wassermenge etwa 6,5 Kilogramm Seife und $^3/_8$ Kilogramm Zinnsalz gelöst ist. Für das lebhafteste Roth wird ein drittes Kochen gerade wie das zweite vorgenommen.

c. In der Schweiz.

In runden bedeckten, mit Dampfröhren versehenen Kesseln von etwa 1500 Liter Inhalt wird eine, den Kessel halb füllende Menge Wassers zum Kochen gebracht, sodann 12 Pfd. Seife, 6 — 8 Pfd. krystallisirte Soda und $1^1/_2$ Pfd. Zinnsalz, nebst ungefähr einen halben Liter salpetersäurehaltiger Zinnchloridlösung (man bereitet sie durch allmäliges Eintragen von 6 Pfd. Zinnsalz in eine Mischung von 16 Pfd. starker Salpetersäure und 4 Pfd. Wasser, und Verdünnen der Lösung auf 40° B.) in den Kessel gegeben. In der Lösung werden 100 — 120 Pfd. Baumwollstoffe 7 Stunden lang mit gespannten Dämpfen gekocht. Nach dieser Behandlung werden die Stücke gewaschen und je nach der Jahreszeit 4 — 8 Tage auf den Rasen ausgebreitet. Die zum Druck bestimmte Waare wird noch durch ein warmes Kleienbad genommen, die einfarbig bleibende zieht man durch sehr verdünnte Salzsäure (1 Maass starker Salzsäure auf 100 Maass Wasser).

Persoz giebt an, 10 Pfd. Seife, 6 Pfd. Potasche und $^3/_5$ Pfd. Zinnsalz in der obigen Wassermenge für das erste, und 10 Pfd. Seife $^2/_5$ Pfd. Zinnsalz und $^1/_4$ Pfd. Salpetersäure für das zweite Aviviren. Die Dauer des Kochens ist, nach ihm, 6 Stunden für jede der beiden unmittelbar hinter einander erfolgenden Operationen. *B—y.*

Rothfeuer. Brennbare Gemenge, welche angezündet mit rother Flamme abbrennen. Manche Kalksalze, vorzugsweise aber die Strontiansalze, haben die Eigenschaft Flammen roth zu färben; die Kalksalze geben immer eine schwächere Färbuug; die Strontiansalze, die freilich ungleich kostspieliger sind, färben die Flamme intensiv und schön roth.

Man stellt solche brennbare Gemenge hauptsächlich durch Mischen

von chlorsaurem Kali mit etwas Schwefel und Kohle dar, denen man dann meistens salpetersauren, zuweilen kohlensauren, selten schwefelsauren Strontian zusetzt; der Wohlfeilheit halber kann man statt Strontiansalz geschlämmte Kreide oder Chlorcalcium nehmen. Beim Mischen der verschiedenen Ingredientien ist es wesentlich, dieselbe Vorsicht anzuwenden, wie immer, wenn brennbare Körper mit chlorsaurem Kali gemengt werden sollen. Das chlorsaure Kali wird zuerst mit dem salpetersauren Strontian oder dem Kalksalz zusammen fein gerieben; die brennbaren Substanzen, Schwefel und Kohle, werden auch für sich gerieben, und dann erst mit dem sauerstoffreichen Salze lose zusammengemischt, bei kleineren Massen auf Papier mit den Händen oder mit Holzspateln, bei grösseren Quantitäten, indem man die Pulver bis zur gleichförmigen Mengung durch ein Sieb gehen lässt.

Die anzuwendenden Körper müssen vollkommen trocken seyn, und es ist namentlich nothwendig, den salpetersauren Strontian vollständig zu trocknen, so dass er durchaus wasserfrei ist. Die Schwefelblumen werden, um sie frei von Säure zu erhalten, zuerst abgewaschen, dann getrocknet.

Der Vorschriften zu solchen Rothfeuern giebt es sehr viele, es mögen hier folgende Erwähnung finden.

Eine der gewöhnlichen Angaben zu solcher rothen bengalischen Flamme schreibt vor:

Chlorsaures Kali	5	Thle.
Salpetersauren Strontian .	40	„
Schwefelblumen	13	„
Kohlenpulver	2	„

Die Menge des chlorsauren Kalis kann von 5 bis 6 Thln. erhöht werden. Statt der 2 Thln. Kohle können 4 Thle. Schwefelantimon genommen und die Kohle fortgelassen werden, oder man kann 4 Thle. Schwefelantimon und zugleich 1,3 Thle. Kohle nehmen.

Marchand giebt zu Rothfeuer für Theaterbeleuchtung die Vorschrift:

Chlorsaures Kali	20	Thle.
Schwefelblumen	24	„
Salpetersaurer Strontian .	56	„

Die folgende Vorschrift giebt ein weniger schönes Roth:

Chlorsaures Kali	61	Thle.
Schwefelblumen	16	„
Kohlensaurer Strontian .	23	„

Ein sehr wohlfeiles rothes Feuer wird mit fein gepulvertem Cölestin (natürlicher schwefelsaurer Strontian) erhalten:

Chlorsaures Kali	2	Thle.
Fein gepulverter schwefelsaurer Strontian . . .	3	„
Schwefelblumen	3	„

Marchand giebt für Purpurroth eine Mischung von

Chlorsaurem Kali. . . .	61	Thle.
Schwefelblumen	16	„
Feingeschlämmter Kreide .	23	„

Für Rothorange:

Chlorsaures Kali	52 Thle.
Schwefelblumen	14 „
Feingeschlämmte Kreide .	34 „

Für Rosenroth:

Chlorsaures Kali	61 Thle.
Schwefelblumen	16 „
Chlorcalcium	23 „

Für Rosa wird weiter von Mayer empfohlen:

Chlorsaures Kali	27 Thle.
Salpetersaures Kali . . .	32 „
Schwefelblumen	20 „
Geschlämmte Kreide . .	20 „
Kohlenpulver	1 „

oder

Chlorsaures Kali	40 Thle.
Salpetersaures Kali . . .	37,5 „
Geschlämmte Kreide . .	23 „
Schiesspulvermehl . . .	8 „
Schwefelblumen	22,5 „

Winkelblech giebt noch für rothe Lichter:

Chlorsaures Kali	10 Thle.
Salpetersaurer Strontian .	40 „
Schwefelblumen	13 „
Schwefelnatrium	5 „
Kohle	2 „

Und für rothe Sterne:

Chlorsaures Kali	15 Thle.
Salpetersaurer Strontian .	26 „
Schwefelblumen	12 „
Schwefelnatrium	2 „
Kohle	2 „
Mastix	1 „

Fe.

Rothgiltigerz, Rothgültigerz, Rothgülden. Man unterscheidet dunkles und lichtes Rothgiltigerz.

Das dunkle Rothgiltigerz (Antimonsilberblende (Pyrargirit) ist, nach den Analysen von Bonsdorff, Wöhler und Böttger, eine Verbindung von $3 AgS . SbS_3$, entsprechend einer Zusammensetzung von 58,98 Silber, 23,46 Antimon und 17,56 Schwefel. Mit Salpetersäure erwärmt, färbt es sich zuerst schwarz und löst sich dann mit Zurücklassung von Schwefel und Antimonoxyd auf. Erhitzt man es in einem Strome von Wasserstoffgas, so entweicht, nach Wöhler, der ganze Schwefelgehalt unter Zurücklassung von Antimonsilber. Beim Erhitzen decrepitirt es, schmilzt auf der Kohle leicht und hinterlässt, in der Oxydationsflamme des Löthrohrs behandelt, ein Silberkorn, unter vorhergegangener Entwickelung von schwefliger Säure und Antimonrauch.

Das lichte Rothgiltigerz (Arsensilberblende, Proustit) ist, nach H. Rose's Untersuchung, $3 AgS . AsS_3$, entsprechend einer Zusam-

mensetzung von 65,38 Silber, 15,16 Arsenik und 19,46 Schwefel, also von dem vorigen durch das Auftreten des Arseniks statt des Antimons unterschieden. Bei der Behandlung mit Salpetersäure hinterlässt es Schwefel und arsenige Säure. In einem Strome von Wasserstoff geschmolzen, scheint es, wie Wöhler fand, sämmtlichen Schwefel und Arsenik zu verlieren und reines Silber zu hinterlassen. Vor dem Löthrohre verhält es sich analog wie das vorige, seinem Arsenikgehalte entsprechend.

Nach Löthrohrversuchen von Zinken[1]) enthält das fahle Rothgiltigerz Hausmann's von Andreasberg Antimon und Arsenik zugleich, bildet solchenfalls also ein Verbindungsglied zwischen dem dunkeln und lichten. Derselbe Beobachter hat sich durch Löthrohrversuche überzeugt, dass das lichte Rothgiltigerz von Andreasberg keinen Arsenik enthält, sich hierin also von dem erzgebirgischen und böhmischen wesentlich unterscheiden würde[2]).

Das dunkle Rothgiltigerz ist karmoisinroth bis schwärzlich bleigrau, kantendurchscheinend bis undurchsichtig; das lichte ist cochenill- bis kermesinroth, halbdurchsichtig bis kantendurchscheinend. Ersteres hat einen cochenill- bis kirschrothen, letzteres einen morgenrothen bis cochenillrothen Strich. Beide besitzen reinen Diamantglanz.

In der Krystallform stehen beide Rothgiltigerze einander so nahe, dass sie als isomorph betrachtet werden können. Die Grundform des dunkeln Rothgiltigerzes ist ein Rhomboëder von 108°42′, die des lichten von 107°50′ nach Miller. Das Rhomboëder jenes vermittelnden, fahlen — antimon- und arsenikhaltigen — Rothgiltigerzes hat wahrscheinlich einen Winkel, der zwischen jenen beiden liegt.

Beide Species des Rothgiltigerzes finden sich auf Erzgängen verschiedener Länder; von ausgezeichneter Schönheit zu Freiberg in Sachsen und zu Andreasberg im Harz, ferner zu Schneeberg, Annaberg und Johanngeorgenstadt in Sachsen, zu Przibram und Joachimsthal in Böhmen, Kongsberg in Norwegen, Schemnitz und Kremnitz in Ungarn, in Mexico und vielen anderen Ländern, woselbst zum Theil ein nicht unbeträchtlicher Theil des dort gewonnenen Silbers aus diesem Erze erhalten wird. *Th. S.*

Rothhoffit, eine Varietät des Granat.

Rothholz. Das Stammholz verschiedener Species der Gattung Caesalpinia (*Decandra Monogyn. Linn*; Familie der Caesalpineen, R. Brown, Ordnung der Leguminosen *Juss.*) die beinahe ohne Ausnahme den Tropenländern angehören. Die verschiedenen Sorten werden im Handel und von den Technikern nach den Ländern, aus welchen sie abstammen, oder nach den Hauptbezugsorten benannt. Es ist aber eben so wenig Uebereinstimmung unter den Autoren hinsichtlich der Species, welchen die verschiedenen Rothholzsorten des Handels angehören, als unter den Technikern hinsichtlich des Werthes, den sie als Farbmaterialien haben.

Am gewöhnlichsten werden unterschieden die vier unten benannten Sorten und dieselben in Betreff ihres Färbewerthes in nachfolgende Ordnung (die beste Sorte voran) gestellt.

1) Fernambukholz (Brasilienholz, ächtes Brasilienholz, rothes

---

[1]) Berg- und Hüttenm. Zeitung. Jahrgang 1, S. 401. — [2]) Ebendaselbst S. 404.

Brasilienholz, *bois de Fernambouc*, *Bracil wood*) kommt meist aus Brasilien (über Fernambuko ausgeführt), aber auch Westindien wird als seine Heimath angegeben. Die Species, von welchen es abstammen soll, sind nach Bischoff [1]) *caesalpinia brasiliensis*, *caes. crista*, *caes. bijuga* in Westindien und *caesalpina echinata* in Brasilien. Andere Autoren nennen gewöhnlich nur *caes. crista* als die Pflanze, von welcher diese Rothholzsorte abstamme. Dies ist die theuerste Sorte Rothholz, es kommt in arm- bis schenkeldicken Scheiten und Blöcken vor, von welchen Rinde und Splint entfernt ist, die aussen rothbraun, innen gelbroth sind. Es ist sehr hart und zähe, schwerer als Wasser, hat einen anfangs süssen, dann mehr bitterlich zusammenziehenden Geschmack.

2) Sapanholz (Japanholz, Samphanholz, ostindisches Rothholz, Bimasholz, *bois de Sapan*, *b. de Japon*, *Sappan wood*) kommt aus Ostindien (Hinterindien, Siam, Singapora, Tanasserim), China, Japan, Ceylon, Java, Celebes, den Philippinen. Uebereinstimmend wird Caesalpinia Sappan, die schiefblätterige Caesalpinie, als der Baum, der diese Sorte liefert, angegeben. Es ist etwas heller als die vorige Sorte, sonst ihr sehr ähnlich, nur farbstoffärmer.

Als die beste Sorte dieser Bezugsquellen gilt das Siam-Sappan, die geringste soll das Bima-Sappan, Bimasholz, von mehreren Inseln der Sundagruppe seyn.

3) St. Marthaholz (Nicaraguaholz, fälschlich St. Martinsholz) aus Centralamerika und von der Nordküste Südamerikas. Schriftsteller, welche unter diesem Namen eine besondere Sorte aufführen, schreiben sie der *caesalpinia echinata* zu. Die Stämme haben oft noch die innere Rinde, sind nicht gespalten, oft tief gefurcht und schmutzig dunkelroth.

4) Brasilietholz (Jamaicaholz, gelbes Brasilienholz) kommt von den Antillen und den Bahamainseln. Es soll nach den Einen abstammen von *caesalpinia vesicaria*, nach den Anderen von *caesalpinia bahamensis* (*Lam.*). Das Holz ist mehr gelb als roth, leichter als die vorigen und gilt als die geringste Sorte.

Zwei neuere in England gebrauchte Farbhölzer, das Camwood, Gaban oder Kambholz, das aus Westafrika, und das Barwood, das aus Angola in Afrika kommen soll, werden in einigen Handbüchern der Chemie oder Waarenkunde dem Rothholze angereiht. Der Farbstoff derselben verhält sich aber viel ähnlicher dem des Sandelholzes, welches, obschon ebenfalls ein rothes Farbholz, doch nie unter dem Namen Rothholz aufgezeichnet wird.

Das Rothholz wird geraspelt, seltener zu Pulver gemahlen, in Verbrauch genommen. Es unterscheidet sich von dem ihm ziemlich ähnlichen Blauholz (Campecheholz) durch weniger dunkle Farbe, durch eigenthümlichen süsslichen Geruch der warmen Infusion, welche mit Bleizuckerlösung, mit Zinnsalzlösung oder mit Kalkwasser einen carmoisinrothen (nicht blauen) Niederschlag giebt. Dass, und wie das Rothholz in der Färberei gebraucht wird, ist im Art. Rothfärberei nachzusehen. Vorzüglich zum Zweck des Zeugdrucks, aber auch zur Färberei kommt anstatt des Rothholzes jetzt häufig ein stark eingedicktes Extract desselben im Handel vor. Die Abkochungen des Roth-

---

[1]) Lehrbuch der speciellen Botanik.

holzes sollen, nachdem sie einige Zeit gestanden, stärkere, färbende Eigenschaften besitzen als im frischen Zustand.

Die Natur und Zusammensetzung des im Rothholz vorkommenden Farbstoffes sind keineswegs hinreichend bekannt. Was Chevreul aus diesem Farbholz ausgeschieden und unter dem Namen Brasilin beschrieben hat, ist vielleicht nicht der reine Farbstoff. Man lese hierüber, sowie über die unzuverlässigen Angaben Preisser's, die Artikel Brasilin und Brasilein im Supplementband nach. Es ist nicht unwahrscheinlich, wenn man aus dem süssbitter zusammenziehenden Geschmack, der Veränderlichkeit des gelösten, sowie des auf Zeugen befestigten Farbstoffes durch Säuren, Alkalien, Lufteinfluss vorläufig Analogieschlüsse zu ziehen sich erlauben will, dass derselbe wie mehrere Farbstoffe, Gerbestoffe, Bitterstoffe eine gepaarte Verbindung mit dem Paarling Glucose ist. *B—y.*

Rothkupfererz, das natürlich vorkommende, meist in Octaëdern und Rhombendodekaëdern krystallisirte Kupferoxydul, Cu_2O. Es besitzt cochenillrothe Farbe und einen metallartigen Diamantglanz, ist durchscheinend bis undurchsichtig. Strich bräunlich roth. Etwas weniger hart als Flussspath. Specifisches Gewicht = 5,7 — 6,0. Chemisch verhält es sich ganz wie das künstlich dargestellte Kupferoxydul. Findet sich zu Chessy, Rheinbreitenbach, in Cornwall, Moldawa, an mehreren Orten Sibiriens u. s. w. Bildet eins der vorzüglichsten Kupfererze zur Darstellung des Kupfers im Grossen. An einigen der genannten Fundstätten kommen Rothkupfererz-Krystalle vor, welche ganz oder theilweise in Malachit pseudomorphosirt sind. *Th. S.*

Rothnickelkies syn. mit Kupfernickel.

Rothspiessglanzerz, Rothspiessglaserz, Antimonblende, Kermesit, Pyrostilbit, ein Mineral von der chemischen Zusammensetzung des unter dem Namen *Kermes minerale* oder Antimonkermes (s. d.) bekannten chemischen Präparates, also wie dieses aus 2 Atomen Schwefelantimon und 1 Atom Antimonoxyd $= 2\,SbS_3 + SbO_3$ bestehend. Die Analysen Heinrich Rose's stimmen mit dieser Zusammensetzung äusserst nahe überein. Wird von Salzsäure unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas aufgelöst. Auch in Kalilauge löst es sich beim Digeriren vollständig auf, nachdem sich zuvor die kirschrothe Farbe seines Pulvers in eine gelbe umgewandelt hat. Vor dem Löthrohre giebt es die gewöhnlichen Reactionen des Antimons und Schwefels. Bildet haar- bis nadelförmige Krystalle von kirschrother Farbe und Diamantglanz. Kaum härter als Talk. Specif. Gewicht = 4,5 — 4,6. Findet sich besonders zu Bräunsdorf bei Freiberg und an einigen anderen Orten. *Th. S.*

Rothzinkerz, natürlich vorkommendes Zinkoxyd, ZnO, gewöhnlich durch einige Procente Manganoxyd (-oxydul) und Eisenoxyd verunreinigt. Bildet hexagonale, blut- bis hyacinthrothe, diamantglänzende Krystalle, ungefähr von der Härte des Flussspaths und einem specif. Gew. = 5,4 — 5,5. Strich pomeranzengelb. Chemisch verhält es sich wie das künstlich dargestellte Zinkoxyd. Zu Sparta, Franklin und Sterling in New-Jersey mit Franklinit (s. d.) vorkommend. *Th. S.*

Rotulae, Zeltchen, von *rotula*, Rädchen, nennt man nach ihrer

Form kleine, platte, runde Kuchen aus Zucker, entweder allein oder mit verschiedenen aromatischen und anderen Zusätzen, z. B. Pfeffermünzöl (*Rotulae menthae piperitae*, Pfeffermünzkuchen). Man bereitet die Zeltchen gemeiniglich auf die Art, dass man gepulverten Zucker mit ein wenig Wasser in einer mit Ausguss versehenen verzinnten Kupferfanne über Kohlenfeuer erhitzt, bis der Zucker sich eben aufgelöst hat, dann noch etwas Zucker hineinrührt und, indem man die Pfanne geneigt hält und die Masse mit einem blanken eisernen Spatel abschneidet, dieselbe tropfenweise auf ein mit etwas Mandelöl abgeriebenes Kupferblech fallen lässt, worauf sie erhärtet. Man stellt auch wohl die Masse aus Eiweiss und Zucker her und lässt dieselbe durch ein Trichterrohr oder eine spitze Papiertute, die unten eine Oeffnung hat, auf die Platte fallen, wobei man den Abfluss entweder durch einen hölzernen Stempel, der in das Trichterrohr passt oder durch Zusammendrücken und Loslassen der Papiertute regulirt. *Wp.*

Rubeanwasserstoffsäure nennt Berzelius die unter dem Namen Cyan-Schwefelwasserstoff, Bd. II, S. 298 beschriebene rothe Verbindung.

Rubellan wurde von Breithaupt ein dem Magnesiaglimmer sehr nahe verwandter, bräunlichrother bis fast ziegelrother Glimmer genannt, der sich durch Undurchsichtigkeit, Sprödigkeit und Unbiegsamkeit auszeichnet und als ein Gemengtheil von Melaphyren, Basalten und Laven auftritt. *Th. S.*

Ruberythrinsäure[1]). Eine schwache organische Säure, welche 1851 von Rochleder in der Wurzel von *Rubia tinctorum*, der Krappwurzel aufgefunden ward; Rochleder hielt es für wahrscheinlich, dass die Substanzen, welche von Runge als Krappgelb, von Kuhlmann von Schunck und Higgin als Xanthin beschrieben sind, sowie das Rubian (s. d. Art.) von Schunck, mehr oder weniger reine Ruberythrinsäure seyen. Er nimmt weiter an, dass diese Säure vielleicht auch mit dem Morindin von Anderson (s. Bd. V. S. 381) identisch sey. Für die Ruberythrinsäure gab Rochleder zuerst die Formel $C_{18} H_{10} O_{10}$, oder der Zersetzung nach wahrscheinlich $C_{72} H_{40} O_{40}$. Anderson hat für das Morindin die Zusammensetzung $C_{28} H_{15} O_{15}$ gegeben; die Analysen beider Substanzen stimmen nun ziemlich nahe überein, das Morindin gab 55,4 Kohlenstoff und 5,1 Wasserstoff; die Ruberythrinsäure gab 54,6 Kohlenstoff und 5,1 Wasserstoff; Rochleder hält es danach für möglich, dass Anderson's Morindin eine geringe Menge Morindon (nach ihm vielleicht identisch mit Alizarin) beigemengt enthalten habe; er giebt zugleich an, dass die Analyse seiner Ruberythrinsäure auch für die Formel $C_{56} H_{31} O_{31}$, passe [$= 2 (C_{28} H_{15} O_{15}) + HO$, oder nach Rochleder vielleicht $4 (C_{14} H_7 O_7) + 3 HO$], welche dann mit der Analyse des Morindins in naher Beziehung steht. Hinsichtlich ihrer Eigenschaften zeigen Morindin und Ruberythrinsäure nur in dem Verhalten der wässerigen Lösung einen Unterschied (s. un-

[1]) Literatur: Sitzungsber. der math.-naturw. Cl. d. Acad. d. Wissensch. zu Wien, Bd. VI, S. 433 u. Bd. VII, S. 306. — Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. LXXX, S. 324 u. Bd. LXXXII, S. 205. — Journ. für prakt. Chem. Bd. LV, S. 389 u. Bd. LVI, S. 89. — Pharm. Centralbl. 1851 S. 921 u. 1852 S. 358. — Jahresber. von Liebig u. Kopp 1851 S. 545 u. 548.

ten); ob beide Körper wirklich identisch sind, muss eine weitere vergleichende Untersuchung zeigen.

Die Ruberythrinsäure findet sich in dem wässerigen Auszuge der Krappwurzel, diese enthält aber wenig davon, 12 bis 15 Kilogramm levantischen Krapps geben etwa 1 Gramm der Säure, auch seeländischer und ungarischer Krapp enthalten die Säure, aber weniger als der levantinische; Krapp, der an einem feuchten Ort aufbewahrt und mit etwas Schimmel bedeckt war, enthielt weniger Ruberythrinsäure als vorher.

Zur Darstellung der Säure wird die Krappwurzel mit Wasser ausgekocht; auf Zusatz von essigsaurem Bleioxyd zu der Abkochung bildet sich ein violetter Niederschlag, der alles Alizarin und Purpurin, aber nur Spuren von Ruberythrinsäure enthält; die von diesem Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit giebt nun mit basisch-essigsaurem Bleioxyd einen dunkelfleischfarbenen, beinahe ziegelrothen Niederschlag, der hauptsächlich ruberythrinsaures Blei enthält; beim Fällen dieses Salzes ist ein Ueberschuss des Bleiessigs zu vermeiden, da der Niederschlag sich leicht wieder darin löst. Der Bleiniederschlag wird, in Wasser vertheilt, mit Schwefelwasserstoff zersetzt; das Filtrat enthält dann Phosphorsäure, Citronsäure und Rubichlorsäure neben Ruberythrinsäure, welche die Flüssigkeit gelb färbt; der grössere Theil der letzteren Säure bleibt mit dem Schwefelblei im Rückstand. Um sie auszuziehen, wird die schwarze Masse wiederholt mit Alkohol ausgekocht, die gelbe Lösung im Wasserbad auf $^1/_3$ eingedampft und dann mit wenig verdünntem Barytwasser versetzt; der in geringer Menge sich bildende weisse Niederschlag wird abfiltrirt und das Filtrat mit hinreichend Barytwasser gefällt. Hiebei scheidet sich die Ruberythrinsäure als Barytsalz in dunkelkirschrothen Flocken ab; diese werden nach dem Abfiltriren ausgewaschen und in verdünnter Essigsäure gelöst; nachdem zur filtrirten Lösung etwas Ammoniak zugesetzt ist, um den grössten Theil der freien Säure zu sättigen, fällt man mit basisch-essigsaurem Blei; dass nun sich abscheidende zinnoberrothe Bleisalz ist nach dem Auswaschen mit verdünntem Alkohol rein; es wird daher im Alkohol vertheilt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt; die Flüssigkeit wird zur Vertreibung des Schwefelwasserstoffes zum Sieden erhitzt, und dann heiss filtrirt, beim Erkalten und Verdunstenlassen scheidet sich die Säure ab, welche durch Umkrystallisiren aus der geringsten Menge siedenden Wassers vollständig gereinigt wird.

Die Ruberythrinsäure, so dargestellt, krystallisirt in hellgelben, seideglänzenden Prismen; über Schwefelsäure getrocknet nimmt sie bei 100° nicht an Gewicht ab; sie ist in der Kälte nur wenig, in der Hitze leicht löslich in Wasser wie in Alkohol oder Aether; die Lösungen sind goldgelb. Aus der wässerigen, heiss gesättigten Lösung scheidet sich beim Erkalten die Ruberythrinsäure in krystallinischen Flocken ab (nach Anderson scheidet das Morindin sich aus einer siedenden wässerigen Lösung in gallertartigen Flocken aus, die kein Anzeichen von Krystallisation zeigen, und beim Filtriren die Filter verstopfen).

Die Ruberythrinsäure löst sich in wässeriger Salzsäure; beim Erhitzen der gelben Flüssigkeit wird sie trübe und gesteht nach dem Sieden zu einer gelben gallertartigen Masse; beim Stehen wird die Flüssigkeit dünner und es scheidet sich Alizarin in gelben Flocken ab; die

von dem Alizarin abfiltrirte Flüssigkeit hinterlässt nach dem Abscheiden der Säure beim Eindampfen einen Syrup, der beim Verkohlen so wie gegen weinsteinsaures Kupferoxyd-Kali die Reaction von Zucker zeigt, danach wäre die Ruberythrinsäure ein mit einem sogenannten Kohlehydrat gepaartes Alizarin, und durch Säuren würde sie in folgender Weise zerlegt:

$$\underbrace{C_{72}H_{40}O_{40}}_{\text{Ruberythrinsäure}} = \underbrace{3(C_{20}H_6O_6)}_{\text{Alizarin}} + \underbrace{C_{12}H_{12}O_{12} + 10\,HO}_{\text{Traubenzucker.}}$$

Wird die Formel der Ruberythrinsäure zu $C_{56}H_{31}O_{31} = 2(C_{28}H_{14}O_{14}) + 3\,HO$ angenommen, so zerfällt

$$(C_{28}H_{14}O_{14}) \text{ in } \underbrace{C_{20}H_6O_6}_{\text{Alizarin}} \text{ und } \underbrace{C_8H_8O_8}_{\text{Kohlehydrat.}}$$

In der Umwandlung der Ruberythrinsäure in Alizarin durch Einwirkung von Säuren ist wohl der Grund der vortheilhaften Anwendung des Garancins, der Garanceux und des Colorins zu suchen, Producte, die durch Behandlung des Krapps mit Schwefelsäure dargestellt werden. — Alkalien bewirken in der Hitze eine ähnliche Zersetzung der Ruberythrinsäure wie die Säuren; die wässerige Lösung der Säuren in Alkalien ist für sich blutroth, nach dem Sieden erscheint sie bei durchfallendem Licht purpurfarbig, im reflectirten Licht veilchenblau, dieselben Farben, wie die alkalische Lösung des Alizarins sie zeigt; und beim Sättigen der alkalischen Flüssigkeit mit Säuren scheidet sich auch wieder Alizarin ab.

Die Ruberythrinsäure bildet mit den Basen gefärbte Salze; die Verbindungen mit den Alkalien sind in Wasser löslich, die mit den übrigen Basen unlöslich.

Die Ruberythrinsäure löst sich in den Alkalien mit dunkelblutrother Farbe. Die wässerige Lösung der freien Säure scheidet nach Zusatz von Barytwasser ein Salz in dunkelkirschrothen Flocken ab. Eine wässerige, mit Alkohol versetzte Lösung der Säure, mit basisch-essigsaurem Bleioxyd vermischt und zum Kochen erhitzt, giebt einen zinnoberrothen Niederschlag, dessen Analyse nach dem Trocknen über Schwefelsäure im Vacuum Zahlen gab, die sich ausdrücken lassen durch die Formel $10\,PbO \cdot + C_{72}H_{37}O_{37}$, oder durch die einfachere Formel $2\,PbO + C_{14}H_7O_7$.

Beim Erhitzen der wässerigen Ruberythrinsäure nach Zusatz von Eisenchlorid bis zum Sieden wird eine dunkelbraunrothe Lösung erhalten, welche nach dem Erkalten klar bleibt, und aus der auf Zusatz von Salzsäure die Säure wieder in gelben Flocken niederfällt.

Die wässerige Lösung der Ruberythrinsäure giebt mit Alaunlösung und etwas Ammoniak versetzt, einen Niederschlag, der, nachdem er bis 100° getrocknet und gepulvert ist, einen Lack von der Farbenintensität und dem Feuer wie der beste Zinnober darstellt.

Mit Alaun oder Eisenbeize versehene Zeuge lassen sich in Ruberythrinsäure nicht färben. *Fe.*

Rubiacin[1]) (vergl. Bd. IV, S. 603). Nach neueren Untersuchungen von Schunck ist die Zusammensetzung des Körpers nicht = $C_{31}H_9O_{10}$, sondern $C_{32}H_{11}O_{10}$; Laurent hält die Formel $C_{18}H_5O_6$ für die richtigere. Schunck glaubt, dass das Rubiacin wahrschein-

[1]) Literatur: Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVII, S. 356. — Journ. f. prakt. Chem. Bd. LIX, S. 466. — Jahresber. von Liebig u. Kopp 1853, S. 532.

lich ein Zersetzungsproduct des von ihm Rubiafin genannten Körpers sey, von dem es sich fast nur durch die Zusammensetzung unterscheidet.

Das Rubiacin soll in den Krappwurzeln fertig gebildet enthalten seyn, es findet sich namentlich in der gebrauchten Krappbrühe der Färbereien, vielleicht durch einen geringen Gehalt an Base löslich geworden, und kann aus dieser Flüssigkeit dargestellt werden, indem man die braune und zähe Masse durch Leinwand seiht, um die gröberen Unreinigkeiten zu entfernen, dann mit Säure versetzt, den braunen oder gelblichen Niederschlag mit Wasser abwäscht, und mit Zusatz von etwas Zinnoxydulhydrat in siedendem Alkohol löst; aus dem gelben Filtrat scheidet sich beim Erkalten das Rubiacin in Krystallen ab.

Aus dem in der gebrauchten Krappbrühe auf Zusatz von Salzsäure oder Schwefelsäure entstehenden braunen Niederschlag kann auch durch kurzes Kochen derselben mit salpetersaurem Eisenoxyd und Fällen der Lösung mit Säure Rubiacin dargestellt werden, welches durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wird.

Die Lösung von Rubiacin in Alkohol giebt auf Zusatz von neutralem essigsaurem Bleioxyd einen dunkelrothen Niederschlag von Rubiacin-Bleioxyd, dessen Zusammensetzung von Schunck $= PbO + 3(C_{32}H_{11}O_{10})$ gefunden ist.

Gebeiztes Zeug färbt sich nicht in einer Lösung von freiem Rubiacin, diese Färbung tritt aber ein bei Zusatz von sehr wenig Alkali oder Kalk. *Fe.*

Rubiacinsäure[1]) (s. Bd. IV, S. 605). Schunck hatte früher die Zusammensetzung $HO . C_{31}H_7O_{15}$ angegeben; nach späteren Untersuchungen ist die Säure $HO . C_{32}H_8O_{16}$; Laurent schlägt die Formel $C_{18}H_5O_9$ vor. Dieses Product entsteht aus dem Rubiacin, indem dasselbe 2 Aeq. Wasserstoff verliert und 7 Aeq. Sauerstoff aufnimmt; es bildet sich leicht beim Kochen von Rubiacin mit Eisenchlorid oder salpetersaurem Eisenoxyd, nicht mit schwefelsaurem Eisenoxyd. Es kann aus dem unreinen Rubiacin dargestellt werden, wie dieses sich aus der gebrauchten Krappbrühe auf Zusatz von Säure in braunen Flocken abscheidet, indem der Niederschlag einige Stunden mit salpetersaurem Eisenoxyd gekocht wird; die aus der dunkelbraunen Flüssigkeit auf Zusatz von Salzsäure sich abscheidenden Flocken sind unreine Rubiacinsäure, mit der durch Krystallisation reines rubiacinsaures Kali dargestellt wird, aus welchem dann die reine Säure abgeschieden werden kann.

Die Rubiacinsäure wird in ihrer Lösung in Alkalien durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff reducirt, zuerst zu Rubiacin, später wahrscheinlich zu Rubiafin.

Das reine rubiacinsaure Kali hat die Zusammensetzung $KO.C_{32}H_8O_{16}$; und seine Lösung giebt auf Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd rubiacinsaures Silberoxyd, $AgO . C_{32}H_8O_{16}$, als orangefarbenen Niederschlag. *Fe.*

Rubiadin
Rubiadipin
Rubiafin
Rubiagin
} Von Schunck dargestellte und benannte Zersetzungsproducte des Rubian (s. d. Art.).

[1]) Literatur s. bei Rubiacin.

Rubian[1]). Ein Bestandtheil des Krapps, 1848 von Schunck zuerst daraus dargestellt, und als der Bitterstoff der Krappwurzel bezeichnet; er hatte früher das Rubian für stickstoffhaltend genommen, eine spätere Untersuchung zeigte ihm, dass es keinen Stickstoff enthält; er giebt nun die Zusammensetzung zu $C_{56}H_{34}O_{30}$ an. Laurent meint, die richtige Zusammensetzung würde wohl $C_{32}H_{18}O_{18}$ seyn. Rochleder hält es für wahrscheinlich, dass das Rubian nicht ganz reine Ruberythrinsäure (s. d. Art.) sey; die gefundene procentische Zusammensetzung ist auch für beide nahezu die gleiche; Schunck fand bei dem Rubian 54,8 Kohlenstoff und 5,6 Wasserstoff; Rochleder fand in der Ruberythrinsäure 54,5 Kohlenstoff und 5,1 Wasserstoff; sonst unterscheidet sich das Rubian, so wie Schunck es beschreibt, von der Ruberythrinsäure durch seine Unkrystallisirbarkeit, und dadurch dass es bei der Zersetzung mit Säuren ausser Alizarin und Zucker noch drei andere Zersetzungsproducte geben soll; übrigens hat Schunck das Rubian nicht ganz rein erhalten, denn es hinterliess beim Verbrennen immer noch Asche, und jedenfalls ist es wie die Ruberythrinsäure eine gepaarte Verbindung, welche Zucker oder ein anderes Kohlehydrat als Paarling enthält.

Das Rubian ist in der wässerigen Abkochung der Krappwurzel enthalten, und fällt hieraus auf Zusatz von Säuren nieder; der so erhaltene braune Niederschlag enthält aber noch verschiedene fremde Stoffe, und das Rubian ist daraus nur schwierig rein darzustellen; namentlich ist es schwer von einer durch Säuren grünwerdenden Substanz, dem Chlorogenin (Rubichlorsäure?) zu scheiden; um beide zu trennen, ist es zweckmässig, die Eigenschaft des Rubians zu benutzen, aus wässeriger Lösung durch Schwefelblei oder Schwefelzinn, so wie durch Knochenkohle gefällt zu werden.

Zur Abscheidung des Rubians wird gemahlener Krapp mit dem 9- bis 10fachen Gewicht heissen Wassers ausgezogen; der braunen Flüssigkeit wird etwas Knochenkohle (auf 1 Pfund Krapp 2 Loth Kohle) zugesetzt; nachdem die Flüssigkeit einige Zeit gestanden hat, wird sie abgegossen, und die Kohle auf einem Tuch mit Wasser abgewaschen, so lange die durchlaufende Flüssigkeit sich auf Zusatz von Säure noch grün färbt. Die Kohle wird dann mit Alkohol ausgekocht, so lange dieser sich noch gelb färbt, die Flüssigkeit darauf heiss abfiltrirt und abgedampft. Der Rückstand ist Rubian mit etwas Chlorogenin verunreinigt, er wird deshalb in Wasser gelöst und nochmals mit Knochenkohle behandelt, die das Rubian fällt, während das Chlorogenin gelöst bleibt. Die mit Wasser gut abgewaschene Kohle wird dann wieder mit Alkohol ausgekocht, und die Lösung heiss abfiltrirt.

Es ist zweckmässig, hierbei schon gebrauchte Knochenkohle anzu-

---

[1]) Literatur: Schunck: Philosoph. Mag. [3] T. XXXIII, p. 133; T. XXXV, p. 209; [4] T. III, p. 213 u. 354; T. V, p. 410 u. 495; T. VI, p. 187. — Philoph. Transact. 1851. Pars. II, p. 433. — Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVI, S. 204; Bd. LXXXI, S. 336 ff.; Bd. LXXXVII, S. 334 ff. — Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLV, S. 300; Bd. XLVIII, S. 299 ff.; Bd. LV, S. 490; Bd. LIX, S. 453 ff.; Bd. LXI, S. 66. — Pharm. Centralbl. 1848, S. 609 u. 633; 1852, S. 305. — Jahresber. von Liebig u. Kopp, 1847 u. 1848, S. 767 ff.; S. 776; 1851, S. 534 ff.; 1853, S. 527 ff. — Rochleder: Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXII, S. 215. — Journ. f. prakt. Chem. Bd. LVIII, S. 245. — Laurent: Annal. de chim. et phys. [3], T. XXXVI, p. 323.

wenden, weil diese das Rubian ohne das Chlorogenin abscheidet, während frisch geglühte Kohle gleichzeitig mit dem ersteren auch den letzteren Körper aufnimmt.

Beim Eindampfen der alkoholischen Lösung scheiden sich noch fremde Körper aus, die durch Abfiltriren getrennt werden; aus dem Filtrat hiervon schlägt dann neutrales essigsaures Bleioxyd verschiedene fremde Stoffe nieder, und aus der von dem Niederschlag abfiltrirten Flüssigkeit fällt auf Zusatz von basisch-essigsaurem Bleioxyd das Rubian in Verbindung mit Bleioxyd nieder; der Niederschlag wird, nach dem Auswaschen mit Alkohol, in starkem Alkohol vertheilt und durch Schwefelwasserstoff oder durch Schwefelsäure zersetzt.

Man kann auch die aus der Knochenkohle erhaltene alkoholische Lösung des Rubians, nachdem sie etwas eingedampft ist, mit ein wenig Schwefelsäure versetzen; die Verunreinigungen scheiden sich dabei in braunen harzartigen Tropfen aus; aus der abfiltrirten Flüssigkeit wird die überschüssige Säure durch kohlensaures Bleioxyd abgeschieden, und das Filtrat hiervon bei nicht zu starker Hitze im Wasserbad eingedampft. Statt des kohlensauren Bleioxyds darf nicht kohlensaurer Baryt genommen werden, weil er zersetzend auf das Rubian einwirken kann.

Das so dargestellte Rubian ist eine durchaus unkrystallinische durchsichtige, dem Gummi ähnliche Masse, in dünnen Schichten erscheint es gelb, in dickeren braun, es ist nicht zerfliesslich, aber leicht löslich in Wasser, die Lösung schmeckt sehr bitter; in Alkohol ist es weniger leicht löslich, in Aether löst es sich nicht.

Das Rubian fängt schon bei 130° C. an sich zu zersetzen; stärker, aber vorsichtig erhitzt, giebt es braungefärbte Dämpfe, die hauptsächlich Alizarin zu seyn scheinen. Auf Platinblech an der Luft erhitzt, entzündet es sich, nachdem es geschmolzen ist, und brennt mit Flamme.

Die wässerige gelbe Lösung des Rubians wird auf Zusatz von reinem wässerigem Kali oder Natron in der Kälte bluthroth, Säuren färben die Lösung wieder gelb; wird die alkalische Lösung gekocht, so wird die Farbe purpurroth, und auf Zusatz von Säuren entsteht nun ein röthlichgelber Niederschlag, während das Filtrat farblos ist. Auch Ammoniak färbt die Lösung des Rubians roth, scheint aber beim Erhitzen keine weitere Veränderung hervorzubringen. Das Rubian wird aus seiner Lösung durch Barytwasser oder Kalkwasser dunkelroth gefällt; die Niederschläge lösen sich in reinem Wasser mit dunkelrother Farbe.

Kohlensaurer Baryt und kohlensaurer Kalk wirken auf Rubian nur ein, wenn sie in Kohlensäure haltendem Wasser gelöst sind. Magnesia färbt die Lösung dunkelroth. Die Hydrate von Eisenoxyd, Kupferoxyd und Thonerde scheiden das Rubian aus der wässerigen Lösung ab; es wird ferner durch basisch-essigsaures Bleioxyd für sich, oder durch neutrales essigsaures Blei auf Zusatz von Ammoniak gefällt, aber nicht durch die essigsauren Salze der Eisenoxyde, der Thonerde, des Zinkoxyds und Kupferoxyds, noch durch Alaun, Zinnchlorür, Goldchlorid, Quecksilberchlorid, salpetersaures Silberoxyd oder Quecksilberoxydul.

Mit Alaun gebeizte Zeuge färben sich durch Rubian schwach orange, mit Eisen gebeizte Zeuge hellbraun; Schunck hält dafür, dass es aber doch nicht als Farbstoff im eigentlichen Sinn zu bezeichnen ist.

Ein Rubianbleioxyd, $6\,PbO + C_{56}H_{34}O_{30}$ entsteht, wenn man eine alkalische Lösung von Rubian mit neutralem essigsaurem Bleioxyd mischt,

dann etwas Ammoniak zusetzt, so aber dass noch Rubian in Lösung bleibt, und den Niederschlag mit Wasser abwäscht.

Verwandlungen des Rubians. 1) Salpetersäure wirkt erst in der Hitze auf Rubian ein, die Lösung wird hellgelb und enthält nun Phtalsäure.

2) Durch Chlor. Wenn man Chlorgas in die wässerige Lösung des Rubians leitet, so wird die Flüssigkeit milchig, und es scheidet sich unter Entfärbung der Flüssigkeit ein citrongelber, nicht näher untersuchter Körper aus.

3) Durch Salzsäure. Beim Erhitzen der wässerigen Lösung von Rubian mit überschüssiger Salzsäure bis zum Sieden, wird die Flüssigkeit schwach opalisirend, und es scheiden sich gelbliche Flocken aus, die ein Gemenge mehrerer Substanzen sind; sie enthalten Alizarin, Rubiretin, Verantin und Rubianin (s. unten); in der Lösung bleibt Zucker.

4) Durch Schwefelsäure. Verdünnte Schwefelsäure wirkt beim Sieden in gleicher Weise wie Salzsäure zersetzend auf das Rubian ein; es bilden sich die gleichen Producte; aus der Lösung lässt sich die freie Säure durch kohlensauren Baryt oder kohlensaures Bleioxyd abscheiden, das Filtrat hinterlässt dann beim Eindampfen einen syrupartigen, nicht krystallisirbaren Zucker, dessen Zusammensetzung im trockenen Zustande $= C_{12}H_{12}O_{12}$ ist; der Zucker ist der weingeistigen Gährung fähig.

5) Durch Alkalien. Ammoniak scheint auch beim Kochen keine Zersetzung des Rubians zu bewirken; die fixen reinen Alkalien wirken beim Erhitzen zersetzend ein. Wird das Rubian mit kaustischem Natron in Lösung gemischt, so entsteht eine blutrothe Lösung, welche das Rubian unverändert enthält. Beim Kochen der Flüssigkeit geht die Farbe desselben in Purpurroth über, die Lösung enthält jetzt Alizarin, und bei fortgesetztem Kochen und hinreichender Concentration scheidet sich ein dunkelrothes Pulver ab, welches hauptsächlich Alizarin in Verbindung mit Natron enthält. Erst bei fortgesetztem Sieden wird alles Rubian zersetzt, auf Zusatz von überschüssiger Schwefelsäure scheiden sich dann Flocken von gelblich rother Farbe aus, während in der meist farblosen Lösung Zucker enthalten ist. Der gelbliche Niederschlag enthält Alizarin, Verantin, Rubiretin und Rubiadin (s. diese Körper unten), und meistens ist eine geringe Menge einer humusartigen Substanz beigemengt, welche durch Einwirkung des Alkalis auf den Zucker entstanden ist.

6) Durch Gährung. Wenn der mit kaltem oder mit warmem Wasser bereitete Krappauszug einige Zeit bei mässiger Temperatur stehen bleibt, so findet eine Zersetzung statt, denn der nicht zu verdünnte Auszug wird nach und nach dickflüssig und selbst gallertartig, verliert dabei seinen bitteren Geschmack und wird weniger gelb, wonach diese Zersetzung hauptsächlich das Rubian trifft. Higgin hat schon früher gezeigt, dass erst während des Färbeprocesses ein Theil des Farbstoffs aus anderen Bestandtheilen des Krapps entstehe, so kurz auch die Zeitdauer des Färbens ist.

Gelöstes Rubian wird nun durch gewöhnliche Fermente, durch Hefe, durch Gallerte, durch gelöstes Hühnereiweiss, so wie durch Caseïn nicht merkbar zersetzt, etwas leichter durch das Emulsin der süssen Mandeln, so wie auch durch eine in den Knollen von *Helianthus tube-*

rosus enthaltene eiweissartige Substanz; am leichtesten erfolgt die Zersetzung des Rubians durch ein in der Krappwurzel selbst enthaltenes Ferment, welches Schunck Erythrozym genannt hat. Zur Darstellung dieses Gährungserregers wird die gemahlene Krappwurzel mit dem achtfachen Gewicht Wasser von etwa 38° C. übergossen; der Auszug wird durch Leinwand abgegossen und dann sogleich mit dem gleichen Volum Alkohol gemischt; das Ferment schlägt sich dabei in dunkelbraunrothen Flocken nieder, die durch Abwaschen gereinigt werden. Das Erythrozym bildet feucht eine braune Masse, nach dem Trocknen harte, schwer zerreibliche Klumpen; es enthält Kalk in Verbindung mit einer organischen Substanz, für welche Schunck die Zusammensetzung $C_{56}H_{34}N_2O_{40}$ fand, das sind die Bestandtheile des Rubians plus der Elemente von 2 Aeq. Salpetersäure. Da es aber zweifelhaft ist, ob die analysirte Substanz rein und ob sie eine einfache Verbindung ist, so darf man wohl keinen grossen Werth auf die Zusammensetzung legen, und noch weniger Schlüsse daraus ziehen.

Das Erythrozym vertheilt sich im Wasser zu einer rothbraunen schlammigen Flüssigkeit, ohne sich zu lösen, doch soll Wasser ihm etwas Pectinsäure entziehen; beim Kochen mit Wasser ballt sich die Masse zu schmutzig rothen, sich zu Boden setzenden Flocken zusammen. Säuren entziehen dem Ferment Kalk und hinterlassen gelbbraune, in Alkalien lösliche Flocken, die in ihren Eigenschaften sich wesentlich verschieden von der ursprünglichen Substanz verhalten.

Wird das Erythrozym in Wasser vertheilt, und an einen warmen Ort gestellt, so zersetzt es sich; unter Entwickelung von Kohlensäure zeigt sich ein eigenthümlicher aber nicht fauliger Geruch. Im Anfang der Zersetzung bewirkt das Erythrozym besonders leicht die Gährung des Rubians; so wie die Zersetzung des Ferments selbst weiter fortschreitet, verliert es an dieser Kraft, hat aber noch die Fähigkeit nicht ganz verloren und zeigt auch noch das Vermögen, Zucker in Gährung zu versetzen. Die von dem zersetzten Erythrozym abfiltrirte Flüssigkeit ist farblos und reagirt neutral.

Wird das durch Alkohol aus dem Krappaufguss gefällte Erythrozym zu einer Lösung von Rubian gemischt, so vertheilt es sich darin, ohne gelöst zu werden, und man erhält eine trübe schleimige Flüssigkeit, die schon bei gewöhnlicher Temperatur bald gallertartig wird, bei gelinder Wärme sich schneller und vollständiger in eine dicke braune, dem coagulirten Blut ähnliche Masse verwandelt. Bei dieser Zersetzung entwickelt sich kein Gas, und die Flüssigkeit bleibt auch durchaus neutral, es findet auch keine Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft statt. War genug Ferment vorhanden, so ist bei gelinder Wärme nach etwa 24 Stunden alles Rubian zersetzt, die Flüssigkeit ist dann geschmack- und farblos, und die Gallerte färbt beim Abwaschen mit kaltem Wasser dieses nicht mehr gelb.

Wird die Gallerte auf einem Filter mit kaltem Wasser ausgewaschen, so besteht der Rückstand aus zersetztem und unzersetztem Ferment, und aus den unlöslichen Zersetzungsproducten des Rubians, die nach Schunck, Alizarin, Verantin, Rubiretin, Rubiafin, Rubiagin und Rubiadipin sind; die drei ersten sind also dieselben Producte, wie sie aus der Zersetzung des Rubians durch Säuren oder Alkalien hervorgehen, die drei letzten Producte sind der Zersetzung durch Ferment eigenthümlich.

Ausser den genannten Producten bildet sich bei der Zersetzung des Rubians noch Zucker, der in der Lösung bleibt.

Die verschiedenen von Schunck aus dem Rubian durch die angegebenen Reagentien erhaltenen Stoffe sind neben Zucker Alizarin, Verantin, Rubiretin, Rubianin, Rubiadin, Rubiafin, Rubiagin und Rubiadipin. Statt aus Rubian kann man die angeführten Producte aus Krapp darstellen, wenn man einen mit kaltem oder mit warmem Wasser bereiteten Auszug der Wurzel stehen lässt, und die entstandene Gallerte mit Wasser auswäscht. Die drei ersten Körper bilden sich, wodurch immer auch das Rubian zersetzt wird, durch Säuren, Alkalien oder Gährung; das Rubianin bildet sich bei der Zersetzung durch Säuren, das Rubiadin dagegen bei Zersetzung durch Alkalien, und die letzten drei Substanzen sind nur durch die Einwirkung von Ferment erhalten. Die Zusammensetzung dieser Substanzen ist durchaus nicht mit Sicherheit festgestellt, Schunck giebt für die meisten derselben verschiedene nach ihm gleich zulässige Formeln; da er selbst angiebt, dass er von der Reinheit der analysirten Substanzen nicht überzeugt seyn konnte, und dass er daher keinen grossen Werth auf die Uebereinstimmung der berechneten mit den gefundenen Zahlen lege, so haben begreiflich seine Formeln keinen Werth, denn man darf wohl nicht eine Formel als richtig annehmen, wenn sie auf 100 Theile Substanz berechnet 1 Kohlenstoff und 0,7 Wasserstoff weniger giebt, als die Elementaranalyse; war die Substanz so unrein, so hat überhaupt die Elementaranalyse keinen Werth. Es bedarf daher auch einer weiteren Untersuchung, um zu entscheiden, ob die Substanzen, welche Schunck anführt, wirklich alle eigenthümlich sind, ob die zum Theil geringen Unterschiede in der Zusammensetzung, wie die Verschiedenheit in den Eigenschaften nicht durch die Gegenwart von Unreinigkeiten bedingt sind.

Nach Schunck's Annahme entstehen die genannten Körper aus dem Rubian meistens in der Weise, dass dieses unter Abgabe verschiedener Mengen Wasser in Zucker und die neuen Körper zerfällt; nur die Art der Bildung des Rubiadipins, eines sehr wasserstoffreichen Körpers, lässt sich nicht weiter erklären, weil bis jetzt noch nicht nachgewiesen ist, wohin die entsprechende Menge Sauerstoff kommt.

Trennung der aus dem Rubian durch Einwirkung von Säuren entstehenden Producte. Die bei dieser Einwirkung entstehenden gelblichen Flocken werden, nach dem Abwaschen mit kaltem Wasser, wiederholt mit siedendem Alkohol behandelt, so lange sich noch etwas löst. In den ersten Portionen des Alkohols löst sich vorzüglich Alizarin, Verantin und Rubiretin, während unreines Rubianin als gelbe oder bräunliche krystallinische Masse zurückbleibt, die sich erst bei fortgesetztem Sieden mit neuen Mengen Alkohol löst. Aus den heissen Lösungen krystallisirt das Rubianin beim Abkühlen in gelben oder bräunlichen Krystallen, die meist noch etwas Verantin enthalten; um sie davon zu reinigen, werden sie in Alkohol gelöst und mit neutralem essigsauren Bleioxyd versetzt, wodurch alles Verantin in Verbindung mit Bleioxyd gefällt wird, während das Rubianin gelöst bleibt und beim Erkalten in citrongelben Nadeln krystallisirt.

Aus dem Niederschlag von Verantin-Bleioxyd kann das Verantin nach Zusatz von etwas Schwefelsäure durch Alkohol ausgezogen werden.

Die kalte alkoholische Lösung, aus welcher das unreine Rubianin

krystallisirt, enthält hauptsächlich die anderen Substanzen; um diese zu trennen, wird essigsaure Thonerde zugesetzt, hierbei fällt alles Alizarin und etwas Verantin als ein dunkelrothes Pulver nieder; der Niederschlag wird nach dem Auswaschen mit Alkohol durch Salzsäure und Wasser zersetzt; die dabei zurückbleibenden rothen Flocken werden nach dem Auswaschen mit Wasser in Alkohol gelöst, und dann mit neutralem essigsaurem Kupferoxyd versetzt, wobei das Alizarin in Lösung bleibt, während das Verantin in Verbindung mit Kupferoxyd als rothbraunes Pulver niederfällt, welches durch Behandeln mit Säure gereinigt wird.

Die von Alizarin- und Verantin-Thonerde abfiltrirte Flüssigkeit wird zur Trockne abgedampft, dann mit Salzsäure zersetzt und mit Wasser vollständig ausgewaschen; der Rückstand wird wiederholt mit siedendem Wasser behandelt, wobei unreines Rubiretin in harzartigen Tropfen sich schnell zu Boden setzt, während Verantin mit Rubianin gemengt in bräunlichgelben Flocken in der Flüssigkeit suspendirt bleibt.

Das Rubiretin wird durch Auflösen in kaltem Alkohol von dem weniger löslichen ihm beigemengten Verantin grösstentheils gereinigt.

Die im Wasser schwimmenden Flocken werden mit Wasser gekocht, welches das Rubianin löst, das Verantin aber zurücklässt; dieses letztere kann dann mit dem aus der Bleioxyd- und der Kupferoxyd-Verbindung erhaltenen Verantin zusammen durch Lösen in siedendem Alkohol gereinigt werden; beim Erkalten scheidet es sich im pulverigen Zustande ab.

Trennung der aus dem Rubian durch Einwirkung von Alkalien entstehenden Producte. Die gekochte alkalische Flüssigkeit giebt auf Zusatz von Säuren röthlichgelbe Flocken, welche Alizarin, Verantin, Rubiretin und eine eigenthümliche Substanz das Rubiadin enthalten, ausserdem eine humusartige Substanz, welche durch Einwirkung des Alkalis auf den Zucker entstanden ist. Die Trennung dieser Körper erfolgt in der im vorhergehenden Abschnitt angegebenen Weise, indem die Masse zuerst in siedendem Alkohol gelöst wird, wobei Humussubstanz zurückbleibt, welche in Alkalien mit brauner Farbe löslich ist. Die alkoholische dunkelgelbe Lösung der übrigen Stoffe wird nach dem Filtriren mit essigsaurer Thonerde gefällt, und der Niederschlag, wie früher angegeben ist, weiter behandelt; die von dem Thonerdeniederschlag abfiltrirte Flüssigkeit wird mit etwas Schwefelsäure versetzt und dann mit Wasser verdünnt, wobei sich gelbe Flocken abscheiden; diese werden nach dem Auswaschen wieder in siedendem Alkohol gelöst; durch Zusatz von neutralem essigsaurem Bleioxyd wird dann Rubiretin und Verantin in Verbindung mit Bleioxyd gefällt, während das Rubiadin in Lösung bleibt. Die Lösung wird von dem Niederschlag abfiltrirt und mit vielem Wasser verdünnt, worauf sich ein gelber Körper ausscheidet; dieser wird in siedendem Alkohol gelöst, mit etwas Bleioxydhydrat, welches die Unreinigkeiten fällt, versetzt und heiss filtrirt; beim Erkalten scheidet sich das Rubiadin in kleinen gelben Krystallen ab.

Der früher durch essigsaures Bleioxyd erhaltene Niederschlag von Rubiretin- und Verantin-Bleioxyd wird mit kochender Salzsäure zersetzt, wobei sich ein braunes Pulver abscheidet, aus dem kalter Alkohol hauptsächlich das Rubiretin auflöst, während das meiste Verantin zurückbleibt. Beim Verdampfen der alkoholischen Lösung bleibt

das Rubiretin zurück; schmilzt es nicht leicht in kochendem Wasser, so enthält es noch Verantin, und wird dann durch nochmaliges Lösen in kaltem Alkohol gereinigt.

Trennung der bei Gährung des Rubians entstehenden Producte. Die bei der Gährung des Rubians erhaltene Gallerte enthält, nach Schunck, sechs verschiedene Substanzen, die drei schon erwähnten, Alizarin, Verantin und Rubiretin, und dann drei eigenthümliche Körper, Rubiafin, Rubiagin und Rubiadipin, welch letzterer Körper besonders charakteristisch als Product der Zersetzung des Rubians durch Gährung seyn soll.

Das Gemenge der Substanzen wird wiederholt mit Alkohol ausgekocht, so lange sich noch etwas löst, es bleibt dann nur das Ferment zurück. Die filtrirte Flüssigkeit wird zuerst mit essigsaurer Thonerde gefällt; der Niederschlag enthält Alizarin, Verantin und Rubiafin in Verbindung mit Thonerde; beim Behandeln desselben mit kochender Salzsäure bleiben gelbliche Flocken von unreinem Rubiafin zurück, die wie unten angegeben gereinigt werden.

Die vom Thonerdeniederschlag abfiltrirte Flüssigkeit giebt nach Zusatz von etwas Schwefelsäure und viel Wasser einen gelben pulverigen Bodensatz, der in siedendem Wasser gelöst, dann mit überschüssigem Bleizucker versetzt und heiss filtrirt wird; der zurückbleibende dunkelrothe Niederschlag enthält Rubiretin, Rubiafin, Alizarin und Verantin mit Bleioxyd. Dieser Niederschlag wird mit kochender Salzsäure zersetzt, wobei unlösliche gelbe Flocken zurückbleiben, aus denen kalter Alkohol Rubiretin löst; der von kaltem Alkohol nicht gelöste Rückstand wird gemeinschaftlich mit den Flocken vom Thonerdeniederschlag zur Darstellung von Rubiafin benutzt. Die dasselbe enthaltenden Rückstände werden in siedendem Alkohol gelöst und mit essigsaurem Kupferoxyd gefällt, dabei bleibt der grösste Theil Alizarin in Lösung, das Rubiafin, das Verantin und ein wenig Alizarin fallen in Verbindung mit Kupferoxyd nieder; der Niederschlag wird durch Salzsäure zerlegt; die zurückbleibenden rothen Flocken werden nach dem Auflösen in siedendem Alkohol mit Zinnoxydulhydrat behandelt, welches das Verantin und Alizarin zurückhält, die heiss filtrirte Flüssigkeit setzt beim Erkalten Rubiafin in glänzenden Krystallen ab.

Der Zinnoxydulniederschlag giebt beim Behandeln mit Salzsäure einen dunkelrothbraunen Rückstand, aus dem Alkohol Verantin und Alizarin auszieht, während ein dunkelbrauner Körper, eine Verbindung von Verantin und Zinnoxyd, zurückbleibt; einen Farblack bildend, der in Alkohol unlöslich ist, und dem das Zinnoxyd nicht entzogen werden kann.

Die alkoholische Flüssigkeit, welche von dem Bleizuckerniederschlag heiss abfiltrirt ward, giebt auf Zusatz von Wasser einen gelben Niederschlag, der Rubiagin und Rubiadipin in Verbindung mit Bleioxyd enthält. Dieser Niederschlag wird mit Schwefelsäure gekocht, mit Wasser ausgewaschen und der Rückstand in siedendem Alkohol gelöst; beim Abdampfen des Filtrats bleibt ein Gemenge von Rubiagin und Rubiadipin zurück; kalter Alkohol zieht aus diesem Gemenge das letztere aus, welches beim Verdunsten der Lösung zurückbleibt. Das ungelöste Rubiagin wird zuerst mit warmen Alkohol abgewaschen, um alles Rubiadipin zu entfernen, und dann in siedendem Alkohol gelöst; beim freiwilligen Verdunsten der Lösung setzt das reine Rubiagin sich als eine citrongelbe krystallinische Masse ab.

Rubiretin.

Dieser Körper ist früher schon von Schunck als Alphaharz des Krapps (s. d. Art. Bd. IV, S. 608) bezeichnet. Seine Zusammensetzung soll = $C_{14}H_6O_4$ seyn, danach wäre die Substanz isomer mit Benzoesäurehydrat. Schunck nimmt an, es bilde sich, indem Rubian in Verantin, Rubiretin und Wasser zerfällt:

$$\underbrace{C_{56}H_{34}O_{30}}_{\text{Rubian}} = \underbrace{2(C_{14}H_5O_5)}_{\text{Verantin}} + \underbrace{2(C_{14}H_6O_4)}_{\text{Rubiretin.}} + 12\,HO.$$

Das Rubiretin ist eine braune harzartige Substanz, es wird in siedendem Wasser weich, stärker erhitzt schmilzt es ohne sich weiter zu verändern; bei der trockenen Destillation zersetzt es sich. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit gelbbrauner Farbe, diese Lösung wird beim Erhitzen zersetzt. Kochende Salpetersäure verwandelt es in eine gelbe Masse, die in siedendem Wasser nicht weich wird und sich in Alkohol kaum löst. Wenn es frei von Alizarin ist, färbt es gebeizte Zeuge nicht. Mit Basen bildet es keine constante Verbindungen.

Verantin

ward früher von Schunck als Betaharz des Krapps (s. d. Art. Bd. IV, S. 608) bezeichnet; seine Zusammensetzung soll = $C_{14}H_5O_5$ seyn oder vielmehr $HO . C_{14}H_4O_4$. Danach enthält dasselbe nur 1 Aeq. Sauerstoff mehr als das Alizarin, für welches Schunck die Formel $C_{14}H_5O_4$ annimmt. Schunck hält das Purpurin oder den Krapppurpur, so wie die Oxylizarinsäure für ein Gemenge von Alizarin und Verantin. Das Verantin bildet ein röthlichbraunes, dem Schnupftaback oder gebrannten Caffee ähnliches Pulver; es löst sich selbst in siedendem Wasser kaum, aber leicht in heissem Alkohol. Das Verantin, an der Luft erhitzt, schmilzt zuerst und entzündet sich dann; mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, wird es verkohlt. Verantin bildet mit Thonerdehydrat eine in Alaunlösung lösliche Verbindung. Die alkoholische Lösung von Verantin wird durch essigsaures Bleioxyd oder Kupferoxyd dunkelbraun gefällt. Den letzteren Niederschlag fand Schunck bei 100° C. getrocknet = $CuO . C_{14}H_4O_4$ zusammengesetzt; bei einer anderen Darstellung = $3\,CuO . 4\,(C_{14}H_4O_4) + HO$.

Der Niederschlag, welcher aus der ammoniakalischen Lösung des Verantins durch Chlorbarium erhalten ward, soll seyn = $2\,BaO . 3\,(C_{14}H_4O_4) + HO$.

Gebeizte Zeuge färben sich in reinem Verantin nicht, tritt eine Färbung ein, so ist noch Alizarin vorhanden.

Rubianin.

Dieser Körper gleicht sehr dem Rubiacin, hat aber eine verschiedene Zusammensetzung; doch ist die des Rubianins noch nicht festgestellt; Schunck giebt drei verschiedene Formeln: $C_{28}H_{17}O_{13}$; $C_{32}H_{19}O_{15}$ oder $C_{44}H_{24}O_{20}$ an, seine Untersuchungen lassen es aber ungewiss, welche die richtige sey, besonders da seine Substanz wohl nicht ganz rein war. Nach den drei Formeln berechnet sich 58,1; 58,0; und 58,0 Kohlenstoff auf 5,9; 5,7; oder 5,5 Wasserstoff. Schunck

fand im Mittel 57,6 Kohlenstoff und 5,4 (von 5,2 bis 5,7) Wasserstoff. Bei dieser Ungewissheit in der Zusammensetzung lässt sich auch die Art seiner Bildung aus Rubian nicht angeben; es lässt sich freilich jede der drei Formeln aus der Zusammensetzung des Rubians herleiten, wenn man bei der ersten annimmt, dass sich gleichzeitig Verantin und Wasser, bei den beiden letzten Formeln aber, dass unter Aufnahme von Wasser sich neben Rubianin gleichzeitig Traubenzucker bilde.

Das Rubianin krystallisirt aus der Lösung in siedendem Alkohol in citrongelben, seideartigen Nadeln; es ist heller von Farbe als das Rubiacin. Es ist in siedendem Wasser und Alkohol löslich. Bei der trockenen Destillation bildet sich ein krystallinisches Sublimat in geringer Menge. An der Luft erhitzt, entzündet es sich, nachdem es zuerst geschmolzen ist. Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe, die Lösung wird aber beim Erhitzen zersetzt (Unterschied von Rubiacin). Durch concentrirte Salpetersäure wird es gelöst, aber selbst beim Erhitzen nicht zersetzt.

Durch reines Ammoniak, so wie durch kohlensaures Kali oder Natron, wird es in der Kälte nicht verändert; beim Erhitzen damit löst es sich mit blutrother Farbe; beim längeren Stehen scheidet es sich aber wieder unverändert ab. In einer concentrirten Lösung von Eisenchlorid löst es sich mit dunkelbrauner Farbe, aber hierbei entsteht keine Rubiacinsäure.

Die alkoholische Lösung wird durch essigsaures Blei nicht gefällt; die Lösung des Rubianins in Ammoniak giebt mit Chlorcalcium oder Chlorbarium dunkelrothe Niederschläge.

Gebeizte Zeuge werden in Rubianinlösung nur schwach gefärbt.

Rubiadin.

Dieses Product entsteht bei der Zersetzung des Rubians durch Alkalien; seine Zusammensetzung ist, nach Schunck, $C_{32}H_{17}O_8$ oder $C_{44}H_{15}O_{11}$. Es hat in vielen Eigenschaften Aehnlichkeit mit dem Rubianin, ist von diesem aber wesentlich durch seine Flüchtigkeit und seine Unlöslichkeit in Wasser unterschieden.

Das Rubiadin wird aus der alkoholischen Lösung in kleinen gelben oder orangefarbigen Nadeln krystallisirt erhalten; es ist selbst in siedendem Wasser so wenig löslich, dass dieses sich kaum etwas färbt; in heissem Alkohol ist es ziemlich leicht löslich, und krystallisirt daraus in Nadeln; die Gegenwart von selbst geringen Mengen fremder Substanzen verhindert die Bildung von Krystallen, die Substanz scheidet sich dann als körige Masse oder amorph aus; die fremden Körper können aus der alkoholischen Lösung durch Zusatz von Bleioxydhydrat oder Zinnoxydulhydrat gefällt und abgeschieden werden. Bei vorsichtigem Erhitzen zwischen zwei Uhrgläsern sublimirt das Rubiadin zum Theil unzersetzt in glimmerähnlichen gelben oder röthlichgelben Blättchen. An der Luft erhitzt, schmilzt es und entzündet sich dann.

Das Rubiadin löst sich in kalter concentrirter Schwefelsäure mit dunkelgelber Farbe, beim Verdünnen der Lösung mit Wasser fällt es wieder in gelben Flocken zu Boden. Ward die saure Lösung erhitzt, so färbt sie sich dunkel, es entwickelt sich schweflige Säure, und Zusatz von Wasser bewirkt jetzt einen dunkeln gelblichbraunen Niederschlag.

Beim Erhitzen mit Salpersäure findet Zersetzung unter Entwickelung von salpetriger Säure statt.

Ammoniak wirkt in der Kälte nur wenig darauf ein, beim Kochen löst es das Rubiadin mit blutrother Farbe; die Lösung giebt mit Chlorbarium einen dunkelrothen, mit Chlorcalcium einen hellrothen Niederschlag. Auch kohlensaures Natron löst das Rubiadin erst beim Erhitzen mit blutrother Farbe.

Die alkoholische Lösung des Rubiadins wird durch neutrales essigsaures Bleioxyd nicht gefällt; auf Zusatz von Wasser scheidet es sich frei von Bleioxyd ab; die alkoholische Lösung wird auf Zusatz von essigsaurem Kupferoxyd sogleich dunkel gefärbt, und bald scheidet sich ein dunkelbraunrother Niederschlag ab. Eine Lösung von Eisenchlorid wirkt kaum verändernd auf das Rubiadin ein.

Rubiafin.

Dieser von Schunck dargestellte und von ihm als eigenthümlich bezeichnete Körper ist ein Product der Zersetzung des Rubians durch Gährung; die Zusammensetzung desselben ist nach Schunck, $C_{32}H_{13}O_9$; zu der von ihm mitgetheilten Analyse passt aber besser die Formel $C_{32}H_{12}O_9$; da aber keine Sicherheit für die Reinheit der Substanz gegeben ist, so kann weder die eine noch die andere Formel unbedingt als die richtigere bezeichnet werden. Nach der Zusammensetzung $C_{32}H_{13}O_9$ kann angenommen werden, dass das Rubian unter Aufnahme der Elemente von Wasser (3 HO) in Rubiafin und Traubenzucker (2 Atom) zerfällt. Das Rubiafin ist in seinen Eigenschaften nach Schunck durchaus nicht vom Rubiacin ($C_{32}H_{11}O_{10}$) zu unterscheiden, aber unterscheidet sich von diesem durch die abweichende Zusammensetzung.

Das Rubiafin krystallisirt aus der heissen alkoholischen Lösung beim Erkalten in glänzenden gelben Nadeln und Blättchen, bisweilen in sternförmig oder fächerförmig gruppirten Massen; es ist in kochendem Wasser kaum etwas löslich, löst sich aber in siedendem Alkohol. Concentrirte Schwefelsäure löst es ohne Zersetzung, selbst kochende Salpetersäure wirkt nicht zersetzend ein.

Die alkoholische Lösung des Rubiafins giebt mit neutralem essigsaurem Bleioxyd einen rothen, mit essigsaurem Kupferoxyd einen gelblichrothen Niederschlag. Es löst sich in reinen Alkalien mit purpurrother, in kohlensauren Alkalien mit rother Farbe.

Das Rubiafin löst sich in salpetersaurem Eisenoxyd mit dunkelrothbrauner Farbe; ward die Lösung längere Zeit gekocht, so schlägt sich auf Zusatz von Salzsäure ein gelber Körper nieder, der Rubiacinsäure seyn soll.

Rubiagin.

Dieser Körper ist von Schunck unter den durch Gährung von Rubian entstandenen Substanzen aufgefunden; seine Zusammensetzung ist, nach ihm, entweder $C_{32}H_{14}O_{10}$ (67,1 Kohlenstoff, 4,9 Wasserstoff) oder $C_{44}H_{17}O_{13}$ (68,6 Kohlenstoff, 4,4 Wasserstoff); die Analyse (68,1 Kohlenstoff, 5,1 Wasserstoff) weicht freilich von beiden Berechnungen stark ab, nach Schunck wahrscheinlich in Folge von bei-

gemengten Verunreinigungen; jede der Formeln lässt sich aus der des Rubians ableiten, wenn man annimmt, dass dieses unter Aufnahme von Wasser (4 HO), oder unter Abgabe von Wasser (5 HO) in Rubiagin und Traubenzucker zerfalle.

Das Rubiagin zeigt mit den verwandten Producten Rubianin, Rubiadin und Rubiafin manche Aehnlichkeit; es unterscheidet sich von ihnen doch auch wieder in Zusammensetzung wie in manchen Eigenschaften; so ist es von Rubianin unterschieden durch seine Unlöslichkeit in Wasser, vom Rubiadin dadurch, dass es sich nicht sublimiren, und von Rubiafin dadurch, dass es sich nicht in Rubiacinsäure umwandeln lässt.

Das Rubiagin wird aus der alkoholischen Lösung durch Verdampfen erhalten, aber selten in guten Krystallen, meistens bilden sich krystallinische kugelförmig gruppirte Massen; es ist citrongelb, löst sich nicht in kochendem Wasser, aber ziemlich leicht in siedendem Alkohol. In concentirter Schwefelsäure ist es mit dunkelrothbrauner Farbe löslich; die Lösung zersetzt sich beim Erwärmen. Kochende Salpetersäure löst es unter Entwickelung von salpetriger Säure; beim Erkalten der Lösung scheiden sich hellgelbe glänzende Nadeln aus; Schunck scheint es für möglich zu halten, dass diese Krystalle vielleicht erst das reine Rubiagin seyen, und die Salpetersäure nur die Unreinigkeiten zerstört habe; Versuche in dieser Richtung sind nicht angegeben. Das Rubiagin löst sich in siedender Essigsäure mit gelber Farbe. Wird es mit einer Lösung von salpetersaurem Eisenoxyd gekocht, so scheidet es sich beim Erkalten wieder in gelben Blättchen unverändert ab, ohne dass sich hierbei Rubiacinsäure bildet. Beim Erhitzen für sich an der Luft schmilzt das Rubiagin, und lässt sich stärker erhitzt entzünden; bei der trockenen Destillation wird es zersetzt, es bilden sich ölige Tropfen und nur sehr wenig von einem krystallinischen Sublimat.

Die alkololische Lösung von Rubiagin giebt, mit neutralem essigsaurem Bleioxyd vermischt, nach einiger Zeit einen gelblichröthlichen, körnigen Niederschlag, dessen Zusammensetzung entweder $3\,PbO + C_{32}H_{14}O_{10}$ oder $4\,PbO + C_{44}H_{17}O_{13}$ seyn soll; dieser Niederschlag ist für sich in siedendem Alkohol wenig löslich; bei Zusatz von neutralem essigsauren Bleioxyd löst es sich leicht auf. Das Rubiagin löst sich in kaustischen Alkalien mit rother Farbe, durch Säuren wird es aus der Lösung wieder in gelben Flocken gefällt. Ammoniak färbt es roth, löst es aber selbst beim Kochen nur schwierig, die ammoniakalische Lösung wird durch Chlorbarium und Chlorcalcium nur unvollständig gefällt. Das Rubiagin löst sich auch in Kalk oder Barytwasser, aus der blutrothen Flüssigkeit wird es durch Kohlensäure wieder gefällt.

Rubiadipin.

Schunck bezeichnet dieses Product als charakteristisch für die Zersetzung des Rubians durch Gährung. Das Rubiadipin ist nur mit Bleioxyd verbunden analysirt, und hat in dieser Verbindung die Zusammensetzung: $C_{30}H_{24}O_5$. Die Bildung dieses wasserstoffreichen Körpers, der in seiner Zusammensetzung dadurch wesentlich von den sonstigen Zersetzungsproducten abweicht, lässt vermuthen, dass aus dem Rubian

gleichzeitig noch ein sauerstoffreicher Körper entsteht, dessen Gegenwart bisher übersehen ist.

Das Rubiadipin zeigt sich dem Rubiretin in vielen Beziehungen ähnlich, es ist aber nicht hart und brüchig wie dieses, sondern bildet eine weiche schleimige, halbflüssige, fettähnliche Masse; es ist gelblich braun, unlöslich in Wasser, löst sich aber in Alkohol. In kochendem Wasser schmilzt es zu öligen auf der Flüssigkeit schwimmenden Tropfen. Bei der trockenen Destillation giebt es scharf riechende Dämpfe, ähnlich wie gewöhnliche Fette; an der Luft erhitzt, entzündet es sich und brennt mit heller Flamme.

Concentrirte Schwefelsäure verkohlt das Rubiadipin beim Erwärmen leicht, kochende Salpetersäure zeigt wenigstens keine starke Einwirkung.

Die alkoholische Lösung des Fettes giebt auf Zusatz von nicht zu viel neutralem essigsaurem Bleioxyd einen rothbraunen Niederschlag ($PbO + C_{30}H_{24}O_5$), der sich in reinem siedendem Alkohol nicht löst; von überschüssiger Bleizuckerlösung aber leicht gelöst wird. Durch essigsaures Kupferoxyd wird die Lösung nicht gefällt.

Das Rubiadipin löst sich in Alkalien mit blutrother Farbe, aber die Lösung schäumt nicht wie die Seifenlösungen; die ammoniakalische Lösung wird durch Chlorbarium oder Chlorcalcium kaum gefällt.

Fe.

Rubianin. Ein von Schunck dargestelltes und untersuchtes Zersetzungsproduct des Rubians (s. d.).

Fe.

Rubichlorsäure.[1]) Eine schwache organische Säure, welche 1851 zuerst von Rochleder in der Krappwurzel, später von Willigk auch in dem Kraut und Stengeln derselben Pflanze gefunden ward; R. Schwarz stellte die Säure dann auch aus dem Kraut des Waldmeisters (*Asperula odorata*) und aus dem Kraut von *Galium verum* und *Galium Aparine* dar. Die Zusammensetzung der Rubichlorsäure ist von Rochleder zu $C_{14}H_8O_9$ gefunden, welche Formel Willigk und Schwarz bestätigt haben. Es steht daher diese Säure ihrer Zusammensetzung nach in sehr naher Beziehung zu der Ruberythrinsäure, wenn deren Zusammensetzung $= 4(C_{14}H_7O_7) + 3HO$ angenommen wird, so wie zu verschiedenen Gerbsäuren, deren Zusammensetzung in Rochleder's Laboratorium ermittelt worden ist; die Rubichlorsäure wäre dann isomer mit der Rubitannsäure und der Chinagerbsäure, für welche beide Säuren auch die Formel $C_{14}H_8O_9$ angegeben ist. Schunck scheint die Rubichlorsäure von Rochleder für das eigentliche Xanthin zu halten, er schlägt dafür den Namen Chlorogenin vor, weil sie mit Salzsäure behandelt, eine grüne Substanz giebt.

Zur Darstellung der Rubichlorsäure wird die wässerige Abkochung der Wurzel oder der ganzen Pflanze von *Rubia tinctorum*, oder die Abkochung des Krauts von *Asperula* oder *Galium* zuerst mit basisch-essigsaurem Bleioxyd gefällt; dieser Niederschlag enthält nur wenig Rubichlorsäure; die davon abfiltrirte Flüssigkeit giebt auf Zu-

---

[1]) Literatur: Sitzungsber. der math. naturw. Classe der Akad. der Wissenschaft zu Wien, Bd. VI, S. 433 u. S. 446. — Journ. f. prakt. Chem. Bd. LV, S. 393 u. S. 406; Bd. LVIII, S. 122 u. S. 131. — Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. LXXX, S. 327 u. S. 339; Bd. LXXXII, S. 345. — Pharm. Centralbl. 1851, S. 929 u. 1852 S. 362 u. S. 376. — Jahresber. von Liebig u. Kopp 1851, S. 418.

satz von mehr basisch-essigsaurem Bleioxyd und überschüssigem Ammoniak ein unlösliches Salz, welches wenig ruberythrinsaures, hauptsächlich rubichlorsaures, dann basisch-essigsaures Bleioxyd und Zucker enthält. Der Niederschlag wird nach dem Auswaschen in Wasser vertheilt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt, die abfiltrirte Flüssigkeit enthält sehr wenig Ruberythrinsäure, da diese Säure hauptsächlich mit dem Schwefelblei zurückbleibt, sie enthält hauptsächlich Rubichlorsäure, Essigsäure und Zucker. Um sie zu entfärben, wird die Lösung in einem verschlossenen Gefäss 24 Stunden mit Thierkohle digerirt und das Filtrat darauf von Neuem mit basisch-essigsaurem Bleioxyd unter Zusatz von Ammoniak gefällt. Der Niederschlag, welcher nach dem Auswaschen mit Alkohol rubichlorsaures, essigsaures Salz und Zucker enthält, wird in wasserfreiem Weingeist vertheilt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt; der meiste Zucker bleibt nun beim Schwefelblei zurück, doch enthält auch das Filtrat noch davon; es wird im Vacuum über Schwefelsäure und Kalihydrat verdunstet, und aus dem trockenen Rückstand durch absoluten Alkohol die Rubichlorsäure ausgezogen, wobei dann der Zucker zurückbleibt.

Die Rubichlorsäure ist geruchlos und in reinem Zustande farblos, erst bei anfangender Zersetzung färbt sie sich gelblich; sie hat einen faden und ekelhaften Geschmack; ist leicht löslich in Wasser oder Alkohol, löst sich aber nicht in Aether. Beim Verdampfen der Lösung auf dem Wasserbade zersetzt die Säure sich leicht, die Flüssigkeit färbt sich braungelb, und hinterlässt zuletzt einen klebenden Rückstand.

Die Rubichlorsäure ist eine schwache Säure, sie löst sich in den Alkalien mit gelber Farbe, auf Zusatz von Säure wird die Lösung wieder farblos. Weder Barytwasser, noch neutrales-essigsaures Bleioxyd fällen die Lösung der Säure in Wasser; basisch essigsaures Bleioxyd giebt nur einen geringen Niederschlag, erst bei Zusatz von Ammoniak bildet sich ein starker weisser Niederschlag von basischem Bleisalz, dessen Zusammensetzung wechselnd ist, oder vielmehr enthält er wechselnde Mengen von Bleioxydhydrat. Rochleder fand für den von ihm dargestellten und über Schwefelsäure getrockneten Bleiniederschlag $25\,PbO + 6\,(C_{14}H_8O_9) + 11\,HO$; Willigk fand in dem Niederschlag ein Mal $3\,PbO + C_{14}H_8O_9 + HO$; ein zweites Mal $14\,PbO + 2\,C_{14}H_8O_9 + 7\,HO$; R. Schwarz fand in dem von ihm dargestellten Salz $8\,PbO + 2\,C_{14}H_8O_9 + 5\,HO$.

Die Rubichlorsäure färbt sich beim Erwärmen mit Salzsäure zuerst blau, darauf grün, und es scheidet sich dann ein Niederschlag ab, den Rochleder Chlorrubin nennt. Dieser Niederschlag hat, je nach Stärke der Säure und des Erhitzens vielleicht, eine verschiedene Menge Wasserstoff und Sauerstoff, er enthält zuweilen ein Plus an diesen Elementen, in dem Verhältniss wie sie Wasser bilden. Rochleder fand die Zusammensetzung der grünlichen mit kupferrothen Häutchen gemengten Flocken zu $C_{24}H_9O_7$; Schwarz erhielt aus der Rubichlorsäure des Waldmeisters die grünen Flocken von der Zusammensetzung $C_{12}H_6O_5$; diese Formeln sind $HO + 2\,C_{12}H_4O_3$ und $2\,HO + C_{12}H_4O_3$. Rochleder hält dieses Chlorrubin für identisch mit der grünen Substanz, welche Debus erhielt, indem er den gelben Farbstoff des Krapps mit Salzsäure behandelte, dieser gab dafür die Zusammensetzung $C_{60}H_{28}O_{22}$; wird statt dessen $C_{60}H_{27}O_{22}$, was mit der Analyse wohl stimmt, genommen, so ist dies $= 7\,HO + 5\,(C_{12}H_4O_3)$.

Bei der Zersetzung der Rubichlorsäure durch Einwirkung von Salzsäure bildet sich neben dem Chlorrubin (ein Name der weniger passend ist, weil er zu der Ansicht Veranlassung geben könnte, dass der Körper Chlor enthält) Ameisensäure, und die Spaltung der Rubichlorsäure ist folgende:

$$\underbrace{C_{14}H_8O_9}_{\text{Rubichlorsäure}} = \underbrace{HO.C_2HO_3}_{\text{Ameisensäure}} + \underbrace{C_{12}H_4O_3}_{\text{Chlorrubin}} + 2\,HO$$

Die Farbe des Chlorrubins ist etwas verschieden nach der Dauer und der Stärke des Erhitzens, wie nach der Menge und Stärke der angewandten Säure; es erscheint bald mehr graugrün, bald mehr blau- oder schwarzgrün, ist unlöslich in Wasser und Weingeist; in Alkalien löst es sich mit blutrother Farbe, wird bei Zusatz von Säuren aber wieder grün; an der Luft nimmt das Chlorrubin schon bei gewöhnlicher Temperatur Sauerstoff auf, vielleicht auch etwas Ammoniak, und färbt sich dabei violett; durch Einwirkung von Salpetersäure wird es zersetzt. *Fe.*

Rubin heisst die durch ihre schöne rothe Farbe und vollkommene Pellucidität ausgezeichnete natürlich vorkommende krystallisirte Thonerde. S. Corund. *Th. S.*

Rubindensäure, syn. mit Isamsäure, Bd. IV, S. 128.

Rubinglas hiess in früher Zeit ein rothes Glas, das im 17ten Jahrhundert namentlich von Kunkel in seiner Glashütte bei Potsdam gefertigt wurde und zu dessen Darstellung von ihm zuerst Goldpurpur angewandt worden seyn soll, s. Art. Glas. *B—y.*

Rubinsäure, Rothcatechusäure (*Acidum rufocatechucicum*) von Berzelius. Ein sehr unvollständig bekanntes Zersetzungsproduct der Catechusäure, von Svanberg dargestellt und untersucht. Die Säure ist im freien Zustande kaum darzustellen, weil sie sich sogleich weiter zersetzt. An Silberoxyd gebunden, zeigt sie die Zusammensetzung $C_{18}H_6O_9$.

Die Rubinsäure entsteht durch Einwirkung von Luft auf Catechusäure bei Gegenwart von kohlensaurem Alkali bei gewöhnlicher Temperatur. Wenn eine Lösung von Catechusäure in kohlensaurem Kali ohne Mithülfe von Wärme der Einwirkung des Sauerstoffs ausgesetzt wird, so färbt sie sich bald roth; sie enthält jetzt rubinsaures neben überschüssigem kohlensaurem Salz; beim freiwilligen Verdampfen an der Luft, oder nach dem Eintrocknen im Vacuum über Schwefelsäure bleibt das Gemenge in Form einer rothen brüchigen, durchaus nicht krystallinischen Masse zurück. Wird die Lösung, statt bei gewöhnlicher Temperatur, in der Wärme verdampft, so färbt sie sich selbst schon bei gelindem Erwärmen durch Zersetzung der Rubinsäure und Bildung von Japonsäure braun oder schwarz.

Die freie Rubinsäure kann aus der wässerigen Lösung des Kalisalzes durch Uebersättigen mit Salzsäure abgeschieden werden, sie fällt in rothen amorphen Flocken nieder, diese zersetzen sich auch bei raschem Auswaschen und Trocknen; die Säure ist daher für sich nicht weiter bekannt.

Um reines rubinsaures Kali darzustellen, wird die rothe, beim Stehen von gelöster Catechusäure mit wässerigem kohlensauren Kali an

der Luft sich bildende Lösung mit soviel Essigsäure versetzt, dass alle Kohlensäure ausgetrieben wird; die Flüssigkeit wird, wenn nöthig, filtrirt und darauf mit starkem Alkohol gefällt; das niederfallende rubinsaure Kali wird sogleich abfiltrirt, mit starkem Alkohol ausgewaschen und getrocknet.

Das so dargestellte rubinsaure Kali ist roth, es löst sich nur langsam in Wasser; die rothe Lösung zersetzt sich leicht beim Erwärmen, sie fällt die Salze der Erden und Metalloxyde; die Niederschläge sind roth, sie lösen sich nicht in der salzhaltenden Flüssigkeit, woraus sie gefällt worden, färben aber reines Wasser schwach roth.

Das aus dem gelösten Kalisalze durch Fällung dargestellte Silbersalz hat die Formel $AgO \cdot C_{18} H_6 O_9$. *Fe.*

Rubinschwefel i. e. **Arsensulfür.**

Rubiretin. Ein Zersetzungsproduct des Rubians, untersucht von Schunck, früher als Alphaharz des Krapps von ihm bezeichnet (s. Bd. IV, S. 608 und Rubian).

Rubitannsäure macht, nach Willigk[1]), einen Bestandtheil der Färberröthe, *Rubia tinctorum*, aus. Zusammensetzung $= C_{28} H_{23} O_{25}$ oder $2(C_{14} H_{11} O_{12}) + HO$ oder $2(C_{14} H_8 O_9) + 7$ aq.

Man erhält die Rubitannsäure auf folgende Art. Das Kraut wird mit Wasser ausgekocht, das Decoct mit essigsaurem Bleioxyd gefällt und der Niederschlag mit verdünnter Essigsäure digerirt. Das in dieser gelöste Bleisalz fällt man mit Ammoniak, mischt den Niederschlag mit Alkohol und zersetzt ihn mit Schwefelwasserstoff. Aus der von Schwefelblei abfiltrirten Flüssigkeit wird Alkohol und Schwefelwasserstoff durch Erhitzen entfernt, das rückständige Liquidum stark mit Wasser versetzt und mit basisch essigsaurem Blei präcipitirt. Den Niederschlag zersetzt man unter Wasser mit Schwefelwasserstoff, filtrirt und verdampft die Flüssigkeit, welche sich mit Eisenchlorid schön grün, mit Ammoniak rothbraun färbt, im Wasserbade zur Trockne. Die vollständige Austrocknung geschieht im Vacuum. Willigk hat verschiedene Bleisalze der Rubitannsäure dargestellt,

$$1) = 3PbO \cdot C_{14} H_8 O_9 + 2(PbO \cdot HO)$$
$$2) = 4(2PbO \cdot C_{14} H_8 O_9) + PbO \cdot HO$$
$$3) = 2(2PbO \cdot C_{14} H_8 O_9) + 3(PbO \cdot HO).$$

Wp.

Rubrinsalpetersäure, Hämatinsalpetersäure, reducirte Pikrinsäure, entsteht durch Reduction der Trinitrophenylsäure mittelst Eisenoxydulhydrats (s. Trinitrophenylsäure, Zersetzung durch Eisenoxydulhydrat, Bd. VI, S. 213), und ist nach neuerer Untersuchung von Pugh[2]) identisch mit der aus der Trinitrophenylsäure durch Schwefelwasserstoff entstehenden Pikraminsäure (s. Bd. VI, S. 223). *Fe.*

Rübenzucker s. **Zucker.**

Rüböl s. **Rapsöl** Bd. III, S. 103.

Rufin s. **Phlorizin.**

---

[1]) Sitzungsber. d. Akad. d. Wissensch. zu Wien, mathem. phys. Kl. Jan. 1852. — [2]) Annal. der Chem. und Pharm. Bd. XCVI, S. 83.

Rufimorinsäure s. **Moringerbsäure** Bd. V, S. 386.

Rufinschwefelsäure s. **Phlorizin.**

Rum (Rhum oder Taffia in Ost- und Westindien und in Brasilien, Guildive auf den afrikanischen Inseln Madagascar und Isle de France). Ein weingeistiges Getränk, dessen bessere Sorte aus dem unkrystallisirbaren Theil des Rohrzuckers, der Melasse, die geringere (Negerrum) aus Zuckerschaum und Abfällen bei der Zuckerbereitung durch Gährung und Destillation gewonnen wird. Eigenthümlich ist, dass in den Rumbrennereien die Schlempe (*dander*), das ist der Destillationsrückstand, der gährenden Maische immer wieder zugesetzt wird, und dass man ihr eine günstige Wirkung auf den Verlauf der Gährung und die Natur des Productes, anstatt eine nachtheilige, wie man erwarten sollte, zuschreibt. Man giebt an, dass man auf Jamaica und in Asien verschiedene Pflanzenbestandtheile in die Destillirblase bringe, theils sind aber diese Nachrichten zu unsicher, theils führen sie zu sehr ins Technische, als dass sie hier Platz finden könnten. Der Rum hat einen eigenthümlich aromatischen Geruch und Geschmack, über dessen Wesen man noch keineswegs im Klaren ist, insofern als die Melasse der europäischen Rohrzuckerraffinerien und die Runkelrübenmelasse einen auch nicht entfernt damit vergleichbaren Weingeist liefern. Dass bei dem nachlässigen Gährungsbetrieb in den Colonien sich Essigsäure und durch sie etwas Essigäther bilde, ist gewiss, allein dieser Beimischung kann der Rum seinen Geruch nicht verdanken.

Näher kommt Buttersäureäther, weswegen auch zuweilen eine kleine Beimischung des letzteren zu fuselfreiem Weingeist neben anderen Zusätzen als Rumsurrogate empfohlen werden. Auch Abziehen über gebrannten Zucker schlägt man zum gleichen Zweck vor. Insofern sich etwas Aehnliches bei der Destillation der unfertig gegohrenen Maischen bilden kann, mag damit der süssbrenzliche Geruch und Geschmack in etwas nachgeahmt werden können; das eigenthümliche flüchtige Princip des Rums scheint sich im Safte des Zuckerrohrs zu finden, und es ist daher das häufigst geübte Verfahren, Rum nachzumachen, indem man fuselfreien, schwachen Weingeist ächtem, starkem Rum zusetzt, immer das nächstgelegene. *B—y*

Rumicin nennt Riegel[1]) einen eigenthümlichen krystallinischen Stoff, welchen er aus der Grindwurzel, *Radix lapathi acuti*, von *Rumex obtusifolius L.* darstellte. Derselbe hat viel Aehnlichkeit mit dem Rhein (s. d. Art. Rhabarber) und ist vielleicht damit identisch (vergl. d. Art. Lapathin).

Man erhält das Rumicin am leichtesten auf folgende Art: Die gröblich gepulverte Wurzel wird mit Aether vollkommen ausgezogen und von den vereinigten Auszügen der Aether grösstentheils abdestillirt. Beim Erkalten der rückständigen Flüssigkeit scheidet sich eine bräunlichgelbe, körnig krystallinische Masse ab, die abfiltrirt, zwischen Fliesspapier gepresst, getrocknet und endlich mit kochendem 75 procentigen Alkohol behandelt wird, in welchem sie sich grossentheils auflöst. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich das Rumicin in schön gelb gefärbten Krystallen ab, die noch einigemal aus Alkohol umkry-

[1]) Jahresber. f. prakt. Pharm. Bd. IV. S. 72 ff. u. S. 129 ff.

stallisirt werden. Man kann auch das geistige Extract der Wurzel mit kaltem Wasser behandeln und die trübe Flüssigkeit so lange mit einer Mineralsäure versetzen, als sich ein dunkler Niederschlag bildet. Dieser wird mit kaltem Wasser gewaschen, dann in kochendem Wasser gelöst, bei dessen Erkalten sich das Rumicin abscheidet. Man reinigt es durch Auflösen in absolutem Alkohol, Abdestilliren, Wiederauflösen in Aether und Verdunsten desselben. Riegel hat noch andere Darstellungsmethoden angegeben, die hier aber füglich übergangen werden können.

Das reine Rumicin bildet im trockenen Zustande ein aus kleinen krystallinischen Körnern bestehendes Pulver, an dem man jedoch keine bestimmte Form nachweisen kann. Es besitzt eine schön hochgelbe Farbe mit schwachem Stich ins Röthliche, einen eigenthümlichen, schwach reizenden Geruch und bitterlichen Geschmack. Der Speichel wird davon gelb gefärbt. An der Luft verändert es sich nicht. Auf Platinblech erhitzt, schmilzt es leicht und stösst alsdann gelbe Dämpfe aus. Bei weiterem Erhitzen bleibt eine leicht verbrennliche Kohle. In einer Glasröhre scheint es sich zum Theil unzersetzt zu sublimiren. Von kaltem Wasser erfordert das Rumicin etwa 500 Thle., von kochendem 300 Thle. zur Auflösung. 410 Thle. 75procentiger Alkohol lösen etwa 1 Thl. Rumicin, in der Hitze aber mehr. Auch in Aether, fetten und flüchtigen Oelen ist dasselbe in geringem Maasse löslich. Alle Lösungen sind gelb gefärbt und nehmen durch Zusatz von kaustischen und kohlensauren Alkalien, besonders von Aetzammoniak, eine schön dunkelrothe Farbe an. Ein Gran Rumicin, in Aetzkali gelöst, färbt 500 Thle. Wasser schön blassroth, bei 30000facher Verdünnung ist die Flüssigkeit noch deutlich gelb. Auch Kalkwasser, selbst die Alkaloide, Chinin, Atropin, Coniin, färben das Rumicin roth. Die alkalischen Lösungen desselben werden durch Zusatz von Säuren gelb, Alkalien stellen die rothe Farbe wieder her. Mit Chlorbarium, Chlorcalcium und vielen Metallsalzen geben sie durch Doppelzersetzung verschiedentlich gefärbte Niederschläge. Die Thonerdeverbindung ist roth, wie Florentiner Lack. Concentrirte Schwefelsäure löst das Rumicin in der Kälte zu einer dunkelrothen Flüssigkeit, aus der dasselbe durch Wasser unverändert abgeschieden wird. Beim Erhitzen tritt Zersetzung ein mit Entwickelung von schwefliger Säure. Heisse Salpetersäure löst das Rumicin mit gelber Farbe und lässt dasselbe auf Wasserzusatz unverändert niederfallen. *Wp.*

Runkelrübenzucker s. Zucker.

Rusiochin nennt Brandes [1]) ein Zersetzungsproduct des Chinins von der Zusammensetzung: $C_{24}H_{60}N_3O_{16}$.

Es entsteht nebst Thallinochin und Melanochin, wenn Chinin in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, mit Ammoniak versetzt und die vom ausgeschiedenen grünen Niederschlag (Thallinochin) abfiltrirte grüne Flüssigkeit unter Luftzutritt abgedampft wird. Dabei bleibt ein Rückstand, der viel Salmiak enthält. Wasser löst diesen und das Rusiochin daraus auf und hinterlässt das Melanochin. Die wässerige Lösung wird abgedampft und mit 95procentigem Alkohol behandelt, welcher das Rusiochin darauf aufnimmt. Durch Abdampfen der alkoholischen Lösung und mehrmaliges Wiederauflösen erhält man das Rusiochin rein. Es

[1]) Arch. d. Pharm. Bd. XV, S. 259 ff.

hat eine schön dunkelrothe Farbe, schmeckt bitter, ist hygroskopisch, löst sich in Wasser und Alkohol, besonders in schwachem. Die wässerige Lösung wird von Bleiessig und Zinnchlorid gefällt, mit Ammoniakzusatz giebt sie auch Niederschläge in Kalk- und Barytsalzen.

Wp.

Russ (Kienruss, Lampenruss, Lampenschwarz, *noir de fumée*, *soot*), ist die schwarze mehr oder minder aus Kohlenstoff bestehende Substanz, die sich aus dem Rauch unvollkommen verbrennender kohlehaltiger Körper absetzt. Die Bildung des Russes kann der Hauptsache nach auf zwei Ursachen zurückgeführt werden: unvollkommner Luftzutritt zu dem brennenden Körper, und Abkühlung der Flamme. Wird z. B. zu einem Strom von brennendem ölbildenden Gas nicht genug Sauerstoff zugelassen, so wird nur vorzugsweise der Wasserstoff verbrannt und Kohlenstoff scheidet sich ab, oder wird in eine solche Flamme ein kalter Körper gehalten, der die Umgebung unter die zur Verbrennung des Kohlenstoffs nöthige Temperatur bringt, so beschlägt sich derselbe mit Russ. Was sich in den Rauchfängen über unseren Hausfeuerungen anlegt, ist von zweierlei Art.

1) Glanzruss, welcher sich am unteren Theil der Essen in Form von glänzenden schwarzbraunen Rinden anlegt, ist nichts anderes als Theer, welcher sich niedergeschlagen hat und durch Wärme ausgetrocknet ist, dieser Russ enthält daher auch gewöhnlich nur unbedeutende Mengen ausgeschiedenen Kohlenstoffs, oft nur etwa 4 Procent.

   Aus dieser Art Russ wird der sogenannte Bister, eine in der Aquarelmalerei gebrauchte braune Farbe, durch Pulverisiren, Sieben, Auswaschen zur Entfernung alles Löslichen, Schlämmen und Formen in Täfelchen unter Gummizusatz bereitet.

2) Flatterruss ist der lockere, in den vom Feuer entfernteren Theilen des Rauchfangs sich anlegende Russ, der mehr freien Kohlenstoff und weniger Brandharztheile enthält als der Glanzruss. Er nähert sich dem Kienruss um so mehr, je mehr harz- und ölreiche Materialien zur Verbrennung kamen.

Kienruss ist ein durch absichtliche unvollkommene Verbrennung verschiedener kohlenstoffreicher Körper in eigens dazu construirten Apparaten erzeugtes Product. Am häufigsten dienen zur Kienrussbrennerei sehr harzreiche Holztheile der Fichten und Föhren, das sogenannte Kienholz, oder verschiedene Abfälle bei dem Pechsieden.

Die Oefen bestehen aus einem mehr als 20 Fuss langen gemauerten horizontalen Canal von 2 Fuss Querschnitt, an dessen vorderem Ende der Feuerraum sich befindet, während am hinteren eine etwa 10 Fuss hohe, 4 Fuss weite quadratische Rauchkammer steht, über welcher eine pyramidenförmige Haube von Flanell oder lockerer Leinwand, mit der Basis an die Wände der Kammer genau anschliessend, aufgehängt ist. Die Rauchkammer ist mit einer gut verschliessbaren Thür versehen und mit glatten Brettern ausgekleidet, an welcher sich der Russ anhängt. Die Klappe dient um einerseits Luftzug möglich zu machen, andererseits den Russ zurückzuhalten; sie muss häufig geschüttelt werden, um die Maschen offen zu halten und wird zeitweise in dem Rauchfang herabgleiten gelassen, um den an der Wand hängenden Russ herunter zu wischen. Nachdem die Verbrennung einige Tage gewährt, wird

die Rauchkammerthür geöffnet und der Russ herausgenommen; der am Boden abgesetzte gilt als der beste.

In England dienen etwas andere Ofen als diese in Deutschland gebräuchlichen. Der Canal ist kürzer und an der Rauchkammer befindet sich anstatt der Haube eine andere Vorrichtung. Es ist eine Reihe von Leinwandsäcken angebracht, die an beiden Enden Blechkapseln haben, vermittelst derer die Communication zwischen je zwei benachbarten Säcken so hergestellt ist, dass der erste und zweite z. B. unten, der zweite und dritte oben mit einander verbunden sind, so dass der Rauch einen Zickzackweg nehmen muss. Durch Klopfen an den Wänden der Säcke fällt der Russ in die unteren Blechkapseln und wird durch Klappen herausgenommen. So erhält man die Möglichkeit zugleich den Russ zu sortiren, da der der Rauchkammer nächste Sack den feinsten liefert.

Aus den Steinkohlen des Saarbeckens wird in dortiger Gegend ebenfalls Russ in einem dem obigen ähnlichen Apparat gebrannt. Es dient zum Russbrennen ferner der Theer der Steinkohlengasanstalten, aus welchem noch andere Producte der trockenen Destillation Carbolsäure u. s. w. gewonnen werden. Die Theerrückstände werden in diesem Fall in eisernen Schalen in den Ofen geschoben, darin erhitzt und verbrannt.

Guter Kienruss soll rein schwarz seyn. Brandharze, die sich reichlicher in dem Kienruss finden, zu dessen Darstellung harzärmere und holzreichere Materialien dienten, machen denselben braun, und beim Entzünden mit Flamme brennbar. Ausser dem Brandharz, das ihn in Wasser unbenetzbar macht, enthält er Asche und gewöhnlich etwas hygroskopisches Wasser.

Der Kienruss wird durch Ausglühen in Tiegeln oder Retorten, oder bei unvollständigem Luftzutritt, selten durch Behandeln mit alkalischen Laugen und Wiederauswaschen von einem Theil der genannten Nebenbestandtheile befreit (*noir de fumée calciné*, *burnt black*).

Im Handel kommt der Kienruss entweder in dichten Leinwandsäcken, deren innere Seite mit einem Thonbrei ausgestrichen ist, oder in kleinen Fässchen vor.

Lampenschwarz (*lamp-black*) wird aus verschiedenen fetten und flüchtigen Oelen, auch Steinkohlenöl oder Campher u. s. w. in eigens construirten Lampen mit dickem Docht und Blechschirm, an den der Russ sich ansetzt, erzeugt. Auch dieser Russ wird durch Ausglühen von Oeltheilchen und Brandharz, die er aber nur in geringer Menge enthält, befreit. Er ist die feinste und kostbarste Russsorte.

Chinesische Tusche (*encre de Chine*, *Indian ink*, *China ink*) enthält als Hauptbestandtheil ebenfalls einen sehr feinen Lampenruss, der nach den Einen durch Verbrennen von Sesamöl, nach Prechtl durch Verbrennen des Campher erhalten werden soll, und mit einer feinen Leimlösung zusammengeknetet, geformt wird. Es bestehen mehrere gute Vorschriften zur Nachahmung ächter chinesischer Tusche.

Frankfurter Schwärze (*noir de Francfort*, *german black*). Weinrebenschwarz (*noir de vigne*) und spanische Schwärze (*noir d'Espagne*) sind nicht eigentlich Russsorten, insofern sie nicht aus Rauch abgesetzte Kohlentheilchen sind, sondern es sind feingepulverte Kohlenrückstände, die beim unvollkommenen Verbrennen von Weintrebern, Rebholz, Korkabschnitzeln u. s. w. zurückbleiben.

B—y.

Rutheniocyanide. Ruthencyanür bildet mit Cyankalium eine Doppelverbindung, welche in ihrem Verhalten dem Ferrocyankalium durchaus analog ist, und in welcher man daher auch ein Ruthen haltendes Radical, das Rutheniocyan, annehmen kann. Es sind von Claus die beiden Verbindungen dieses Radicals mit Kalium und mit Wasserstoff dargestellt und untersucht.

Rutheniocyankalium. — Formel: $2\,K\,.\,Ru\,Cy_3 + 3\,HO$. Will man den Körper als ein Doppelsalz ansehen, als Kalium-Ruthencyanür, so wird seine Formel $2\,K\,Cy + Ru\,Cy + 3\,HO$. Zur Darstellung des Salzes erhitzt man ein pulveriges Gemenge von 1 Thl. Ammonium-Ruthenchlorid mit 1,5 Thl. Cyankalium in einem Porcellantiegel bis zum Schmelzen. Die geschmolzene Masse wird in $2^1/_2$ Thln. heissen Wassers gelöst, die Lösung filtrirt und zum Krystallisiren hingestellt; die Krystalle werden mit kaltem Wasser abgewaschen und aus heissem Wasser umkrystallisirt.

Das Rutheniocyankalium krystallisirt in kleinen farblosen durchsichtigen quadratischen Tafeln, ist leicht löslich in Wasser, löst sich aber schwierig in Weingeist.

Beim Hineinleiten von Chlorgas wird die wässerige Lösung des Salzes braungelb, vielleicht indem sich Ruthenidcyankalium bildet, die Lösung verändert schnell ihre Farbe und wird dunkelgrün. Wird die durch Chlor braun gewordene Lösung sogleich, ehe ihre Farbe in grün übergegangen ist, mit Salzsäure versetzt, so bildet sich ein brauner flockiger Niederschlag, der wahrscheinlich Ruthensesquichlorid ist.

Salzsäure zersetzt die Lösung des Rutheniocyankaliums, es bildet sich die Wasserstoffverbindung des Rutheniocyans; beim Erhitzen der Flüssigkeit wird diese zersetzt, es entwickelt sich Blausäure und ein dunkelblauer ins Violette gehender Niederschlag scheidet sich ab, welcher Ruthencyanür und Cyankalium enthält.

Das Rutheniocyankalium zeigt ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie das Ferrocyankalium, wahrscheinlich sind beide auch isomorph, wenigstens krystallisiren beide Salze in allen Verhältnissen zusammen und lassen sich durch Krystallisation nicht von einander trennen; daher lässt sich das Rutheniocyankalium nicht mittelst Ferrocyankalium darstellen.

Das Rutheniocyankalium zeigt in seinem ganzen Verhalten die grösste Aehnlichkeit mit der entsprechenden Osmiumverbindung, und namentlich sind die Reactionen beider so vollkommen gleich, dass die Verbindungen dadurch nicht von einander unterschieden werden können. Die Lösung des Ruthensalzes wird durch schwefelsaures Eisenoxydul hellviolettblau, durch Eisenchlorid dunkelviolettblau gefällt, mit schwefelsaurem Kupferoxyd giebt sie einen schmutzig rothbraunen, mit salpetersaurem Quecksilberoxydul, mit essigsaurem Bleioxyd und mit schwefelsaurem Zinkoxyd weisse Niederschläge, der Zinkniederschlag ist gelatinös. Platinchlorid färbt die Lösung dunkelbraun.

Rutheniocyanwasserstoff. Die Zusammensetzung dieser, der Ferrocyanwasserstoffsäure entsprechenden Verbindung ist $2\,H\,.\,Ru\,Cy_3$. Die Säure wird wie jene aus dem Rutheniocyankalium abgeschieden, indem man die wässerige Lösung des Salzes zuerst mit Salzsäure versetzt und dann Aether hinzumischt; die Rutheniocyanwasserstoffsäure scheidet sich in schneeweissen perlmutterglänzenden Blättchen ab;

diese schmecken schwach sauer und etwas zusammenziehend; im trockenen Zustande ist die Säure wasserfrei, sie löst sich leicht in Wasser und in Weingeist. Die trockenen Krystalle sind luftbeständig, feucht zerlegen sie sich bei längerem Aufbewahren und färben sich dann schwach bläulich. *Fe.*

Ruthenium. Ein einfacher metallischer Körper, der den Schwermetallen zugezählt wird. Dieses dem Osmium verwandte Metall ward 1844 von Claus entdeckt, er fand es in dem beim Auflösen der Platinerze im Königswasser bleibenden Rückstand, und besonders im Osmium-Iridium; es ist bis jetzt nur von Claus [1]) untersucht, und seinen Arbeiten verdanken wir unsere ganze, freilich noch unvollständige Kenntniss des Metalls und seiner Verbindungen. Auch Fremy [2]) hat in neuester Zeit das Ruthenium aus den Platinrückständen geschieden, seine Untersuchung enthält aber keine neuen Angaben über dieses Metall.

Das Zeichen des Rutheniums ist Ru, sein Atomgewicht gab Claus früher = 52,1 oder 652,0, jetzt = 52,0 oder 650,0 an, nahe dasselbe wie das des Rhodiums.

Osann glaubte 1828 in den Rückständen von sibirischem Platinerz zwei neue Metalle entdeckt zu haben, die er ohne nähere Untersuchung Pluranium und Ruthenium nannte; nach Claus ist das, was Osann Ruthenium genannt hat, ein Gemenge von Kieselsäure, Titansäure, Zirkonerde und Eisenoxyd, neben wenig wirklichem Rutheniumoxyd; in Bezug hierauf behielt Claus für das später von ihm entdeckte Metall den einen von Osann gewählten Namen bei, ohne dass aber dieser Chemiker in irgend einer Beziehung steht zu der Kenntniss des jetzt als Ruthenium bezeichneten Körpers oder einer seiner Verbindungen.

Das Ruthenium, eines der sogenannten Platinmetalle, findet sich in dem sibirischen wie im amerikanischen Platinerz, es bleibt fast vollständig in dem beim Lösen der Erze in Königswasser bleibenden Rückstand und seine Menge in diesem beträgt etwa 1 bis 1,5 Procent; das Osmium-Iridium enthält etwa 3 bis 6 Procent; der Irit von Hermann enthält etwa 3 Procent des neuen Metalls. Nur ein kleiner Theil des Ruthens geht mit dem Platin in Lösung; aus der Mutterlauge von mehreren Centnern Platinerz konnten kaum einige Quentchen Ruthen abgeschieden werden.

Das Ruthenium hat einige Aehnlichkeit mit dem Rhodium, noch näher steht es aber dem Osmium, und namentlich die Cyanverbindungen der beiden Metalle verhalten sich durchaus gleich.

Man stellt das Ruthenium am besten aus dem Osmium-Iridium dar; dieses wird in einem eisernen Mörser feingepulvert, und das Pulver zuerst mit Salzsäure behandelt, um alle Eisentheile wieder zu entfernen; nach dem Auswaschen und Trocknen wird es mit Chlornatrium gemengt, und in einem Strom von Chlorgas bis zum Dunkelrothglühen

---

[1]) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. LVI, S. 257; Bd. LIX, S. 234; Bd. LXIII, S. 359. — Journ. f. prakt. Chem., Bd. XXXIV, S. 173 u. 432; Bd. XXXIX, S. 88 u. S. 111; Bd. XLII, S. 364. — Pharm. Centralbl. 1844, S. 858; 1845, S. 342; 1846, S. 817; 1854, S. 792. — Bullet. de l'acad. de Petersbg., T. III, p. 311 u. 353; T. XIII, p. 97. — und: Claus, Beiträge zur Chemie der Platinmetalle, Dorpat 1854. — [2]) Compt. rend. de l'acad., T. XXXVIII, p. 1008. — Journ. f. prakt. Chem., Bd. LXII, S. 340.

erhitzt, so lange noch Chlor absorbirt wird. Beim Auswaschen der aufgeschlossenen Masse mit kaltem Wasser wird eine dunkelrothbraune, fast undurchsichtige Lösung erhalten, die Osmiumsäure und Ruthensesquichlorid enthält; die Flüssigkeit wird mit einigen Tropfen Ammoniak versetzt, um die freie Säure abzustumpfen, und dann erwärmt; es bildet sich hierbei, indem die Chloride in Oxyde und Salzsäure zerfallen, ein schwarzbrauner Niederschlag von Osmiumoxyd und Rutheniumsesquioxyd. Der Niederschlag wird nach dem Abwaschen mit Wasser in einer Retorte erhitzt, bis alles Osmium (als Osmiumsäure) und alle Salpetersäure verflüchtigt sind: der Rückstand, das Rutheniumsesquioxyd, wird in einem Silbertiegel mit reinem kieselsäurefreiem Kali eine Stunde geglüht, die geschmolzene Masse in kaltem Wasser gelöst, und nach dem Absetzen und Abziehen die klare pomeranzengelbe Flüssigkeit mit Salpetersäure neutralisirt; der so erhaltene Niederschlag von Ruthensesquioxyd wird nach dem Auswaschen, Trocknen und Glühen mit Wasserstoff reducirt.

Um dem Osmium-Iridium alles Ruthenium zu entziehen, wird der nach dem Aufschliessen des Gemenges, mit Kochsalz und Chlor, beim Auswaschen bleibende Rückstand wiederholt (drei- bis viermal) mit Chlornatrium gemengt im Chlorstrom geglüht, so lange sich noch in Wasser lösliche Verbindungen bilden.

Aus dem beim Auflösen in Königswasser bleibenden Rückstand der Platinerze lässt sich das Ruthenium schwieriger rein erhalten, weil es mit einer grösseren Anzahl fremder Metalle gemengt ist. Es lässt sich durch längeres Kochen mit Königswasser nur sehr unvollständig lösen, selbst wenn die Rückstände zuerst eine Zeit lang mit Salpeter geschmolzen wurden. Am zweckmässigsten scheint es, den Rückstand zuerst mit seinem doppelten Gewicht Salpeter mehrere Stunden einer Weissglühhitze auszusetzen; Wasser löst aus der geschmolzenen Masse chromsaures, osmiumsaures, kieselsaures, iridsaures, ruthensaures und titansaures Salz, und zwar nehmen die Mengen der einzelnen Metalloxyde in der angegebenen Reihenfolge von Chromsäure zur Titansäure ab. Die gelbe alkalische Lösung wird mit etwas Salpetersäure angesäuert, wobei unreines, Kieselsäure haltendes Ruthenoxyd-Kali als sammtschwarzer Niederschlag sich abscheidet; der Niederschlag wird in concentrirter Salzsäure gelöst, die Flüssigkeit zur Abscheidung der Kieselsäure vorsichtig abgedampft, die concentrirte wässerige Lösung des Rückstandes dann durch Zusatz von Chlorkalium gefällt und das abgeschiedene Doppelsalz nach dem Trocknen durch Glühen in Wasserstoffgas reducirt; nach dem Auswaschen des Chlorkaliums bleibt das Metall als Pulver zurück, welches durch Erhitzen in Wasserstoffgas getrocknet wird.

Nach einer späteren Angabe schlämmt Claus den in Königswasser unlöslichen Theil der Platinerze nach dem Zerreiben, um Gyps, Chromeisen und Silicate zu entfernen; werden die Operationen des Pulverns und Schlämmens abwechselnd wiederholt, so bleibt zuletzt fast reines Osmium-Iridium zurück, das durch zweimaliges Schmelzen mit seinem gleichen Gewicht Salpeter und dem doppelten Gewicht Kalihydrat in einem Tiegel von Silber oder Schmiedeisen aufgeschlossen wird. Die geschmolzene Masse wird in einer Flasche mit kaltem destillirtem Wasser übergossen und bleibt verschlossen stehen, bis sich ein schwarzer Bodensatz, ein Gemenge von Oxyden verschiedener Pla-

tinmetalle, darin auch Ruthenoxyde, abgeschieden hat, und die darüber stehende röthlichgelbe Flüssigkeit, welche Ruthensäure und Osmiumsäure enthält, klar geworden ist. Aus der alkalischen Lösung fällt nach Zusatz von Salpetersäure die Ruthensäure nieder; der Niederschlag wird in einer Retorte mit Salpetersäure gekocht, um alle Osmiumsäure zu verflüchtigen. Die Ruthensäure bleibt hierbei in der Retorte grösstentheils ungelöst, ein kleiner Theil ist aber gelöst; um dieses Oxyd noch zu gewinnen, wird die Lösung abgedampft, wobei zuerst Salpeter, und später Kalium - Ruthenchlorid krystallisirt.

Das schwarze Pulver, welches beim Auflösen der geschmolzenen Masse mit Wasser zurückbleibt, wird mit Salpetersäure gekocht, dabei verflüchtigt sich die Osmiumsäure; und die anderen Metalloxyde lösen sich, bis auf etwas unreines Rhodium; die Lösung wird filtrirt, das Filtrat eingedampft und mit einer concentrirten Lösung von Salmiak gefällt; man lässt das Ganze einige Tage stehen, und filtrirt den Niederschlag ab, welcher die Doppelsalze der Platinmetalle enthält, während die Chloride von Eisen, Chrom und Kupfer in Lösung bleiben. Der mit verdünnter Salmiaklösung gut ausgewaschene Niederschlag wird einige Mal mit kleinen Portionen Wasser ausgezogen; dabei löst sich das Ruthendoppelsalz und etwas Iridium; die Lösung wird erhitzt, und dann etwas Ammoniak zugesetzt, wobei sich das Ruthensesquioxyd als ein schwarzer flockiger Niederschlag abscheidet.

Fremy trennt das Ruthenium aus dem Osmium-Iridium, indem er dieses Metall in einem Strom von Luft, die mittelst Schwefelsäure von organischer Substanz befreit ist, in einem Platinrohr rothglühend hält, so lange sich noch Osmiumsäure verflüchtigt; der Rückstand giebt beim Glühen mit Kalihydrat lösliches ruthensaures Kali, aus welcher Lösung durch Säure das Ruthenoxyd-Kali gefällt wird, welches beim Glühen in Wasserstoff metallisches Ruthen giebt.

Das aus dem Rutheniumsesquioxyd nach der ersten Methode dargestellte Metall bildet kleine poröse metallglänzende Stücke von weisslichgrauer Farbe; aus dem Doppelsalz von Kalium-Ruthensesquichlorid dargestellt, ist das Metall ein dunkelgraues Pulver; es ist dem Iridium ähnlich, sein specif. Gewicht ist in dem porösen Zustand = 8,6 bei 16°C. gefunden.

Das Ruthenium ist selbst vor dem Knallgasgebläse unschmelzbar, es ist fast unlöslich in allen Säuren, selbst in kochendem Königswasser löst sich nur eine Spur, doch färbt sich die Flüssigkeit braun. Es hat nach dem Osmium von den Platinmetallen die grösste Verwandtschaft zum Sauerstoff; beim Glühen an der Luft oxydirt es sich leicht, den aufgenommenen Sauerstoff giebt es selbst bei Weissglühhitze nicht wieder ab; es wird durch schmelzendes saures schwefelsaures Kali nicht angegriffen; durch Schmelzen mit Kalihydrat bei Zusatz von etwas salpetersaurem Salz, so wie durch Glühen mit Chlornatrium in einem Strom von Chlorgas wird es aufgeschlossen.

Das Ruthenmetall, so wie seine Verbindungen enthalten leicht geringe Mengen von Osmium oder Iridium hartnäckig zurück, das Verhalten der löslichen Verbindung gegen Ammoniak genügt zur Erkennung, indem die Lösung des reinen Rutheniums hier gefällt wird und das Filtrat alsdann farblos ist (s. Ruthen, Erkennung und Bestimmung).

Fe.

Ruthenium; Bestimmung und Trennung von anderen Metallen. Ueber das Verhalten des Rutheniums und seiner Verbindungen ist nur das Wenige bekannt, was wir durch die Versuche von Claus wissen. Das metallische Ruthenium ist in Säuren, selbst in kochendem Königswasser kaum löslich; seine Verbindungen sind meistens in Säuren löslich. Das metallische Ruthen wie seine Verbindungen können durch Schmelzen mit Kalihydrat unter Zusatz von etwas salpetersaurem oder chlorsaurem Kali in lösliches ruthensaures Kali, oder durch Glühen mit Chlornatrium in einem Strom von Chlorgas in lösliches Natrium-Ruthensesquichlorid verwandelt werden. Durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali wird das Ruthen nicht aufgeschlossen, und dadurch unterscheidet es sich wesentlich vom Rhodium.

Claus hat besonders die Reactionen des gelösten Ruthensesquichlorids angegeben; man erhält die Lösung desselben, wenn man das Ruthen mit Kalihydrat schmilzt, die geschmolzene Masse in Wasser löst und mit Salpetersäure fällt; der schwarze Niederschlag wird dann, ohne ihn erst abzufiltriren, in Salzsäure gelöst.

Die beim Abdampfen der Lösung zur Entfernung der überschüssigen Säure bleibende Masse löst sich leicht in Wasser, beim Erhitzen zerfällt die Lösung in freie Säure und sich abscheidendes, fein zertheiltes schwarzes Sesquioxydhydrat, welches die Flüssigkeit selbst bei grosser Verdünnung noch stark färbt, so dass wenig Milligramme Hydrat in einem Pfund Wasser vertheilt dieses undurchsichtig machen.

Die saure Lösung des Sesquichlorids wird durch schweflige Säure bei längerer Einwirkung entfärbt. Schwefelwasserstoffgas fällt aus der concentrirten Lösung das Ruthen, aber erst nach einiger Zeit und unvollständig; der Niederschlag ist zuerst hell und wird erst bei längerer Einwirkung schwarzbraun; die vom ausgeschiedenen Sulfid abfiltrirte Flüssigkeit erscheint schön azurblau. Diese für das Ruthenium sehr charakteristische Reaction zeigt sich schon deutlich bei Anwendung von kaum 2 Milligrammen Metall: man schliesst zuerst durch Schmelzen mit viel überschüssigem Salpeter auf, die ruhig fliessende Masse wird nach dem Erkalten mit Wasser übergossen, mit einigen Tropfen Salpetersäure versetzt, dann in einer Porcellanschale mit Salzsäure zum Lösen erhitzt und mit Schwefelwasserstoff gefällt, das Filtrat zeigt nun deutlich die blaue Farbe.

Schwefelammonium fällt die Metalllösung zwar sogleich, aber nicht vollständig; ein Ueberschuss des Fällungsmittels löst kaum etwas von dem Niederschlag, die Lösung wird aber gelblich.

Kalihydrat fällt das Ruthensesquichlorid vollständig; ein kleiner Theil des schwarzen Niederschlags bleibt in der Flüssigkeit suspendirt, und lässt sie grün gefärbt erscheinen; das Filtrat erscheint aber farblos.

Ammoniak fällt schwarzes Ruthensesquioxyd, ein Theil desselben bleibt aber gelöst; ein grosser Ueberschuss des flüchtigen Alkalis löst den Niederschlag mit grünlichbrauner Farbe; beim Erhitzen scheidet sich der grössere Theil des Ruthens wieder ab, und nur ein kleiner Theil bleibt in der Lösung.

Kohlensaure Alkalien und phosphorsaures Natron fällen das schwarzbraune Oxydulhydrat, aber nicht vollständig; ein Ueberschuss löst den Niederschlag nicht.

Borax färbt bei gewöhnlicher Temperatur die Lösung des Chlo-

rürs grünlichgelb, ohne sie zu fällen, erst beim Erhitzen entsteht ein Niederschlag.

Concentrirte Lösungen des Ruthensesquichlorids werden durch Chlorkalium und Chlorammonium dnnkelbraun gefällt.

Jodkalium verändert anfangs die Lösung von Ruthensesquichlorid nicht, bei längerem Stehen oder beim Erhitzen fällt schwarzes Ruthensesquichlorid heraus.

Rhodankalium verändert die Lösung des Ruthensesquichlorids erst nach einiger Zeit; die Lösung wird zuerst roth, dann dunkelpurpurroth und darauf prachtvoll violett. Diese Reaction zeigt sich nur, wenn das Ruthen nicht zu sehr mit anderen Platinmetallen verunreinigt ist.

Cyanquecksilber zeigt zuerst keine Reaction, nach einigen Stunden wird die Flüssigkeit grün, und nach 24 Stunden hat sich ein blauschwarzer Niederschlag gebildet und auch die Flüssigkeit ist blau. Wird die Lösung des Ruthensesquichlorids nach Zusatz des Quecksilbersalzes gekocht, so entsteht ein schwarzer Niederschlag.

Salpetersaures Quecksilberoxydul giebt einen rosenrothen Niederschlag, während die über demselben stehende Flüssigkeit bräunlich gefärbt bleibt.

Salpetersaures Silberoxyd giebt zuerst einen schwarzen Niederschlag, der ein Gemenge von Ruthensesquioxyd mit Chlorsilber ist; bei längerem Stehen löst sich das Sesquioxyd in der freien Säure mit rother Farbe, und es bleibt dann weisses Chlorsilber zurück. Wird der zuerst entstehende schwarze Niederschlag mit Ammoniak übergossen, so löst sich Chlorsilber und das schwarze Ruthenoxyd bleibt ungelöst.

Essigsaures Bleioxyd giebt einen dunkelrothen, fast schwarzen Niederschlag; die darüber stehende Flüssigkeit ist rosenroth.

Andere essigsaure Salze färben die Lösungen der Ruthensalze dunkler, in ähnlicher Weise wie die gelösten Eisenoxydsalze.

Ameisensaures Natron und schwefelsaures Eisenoxydul entfärben beim Erhitzen die Lösung, ohne aber das metallische Ruthen abzuscheiden.

Ferrocyankalium entfärbt anfangs die Lösung, sie wird aber danach bald grün. Ferridcyankalium färbt die Lösung roth. — Metallisches Zink färbt das gelöste Chlorür anfangs lasurblau, es scheidet sich dann das Ruthenium metallisch, aber nicht vollständig ab; das Filtrat ist farblos.

Gerbsäure wirkt in der Kälte nicht auf Ruthenlösungen, beim Erhitzen mit verdünnter Metalllösung färbt sie sie blaugrün.

Wird Ruthen mit Kali und Salpeter geschmolzen, so entsteht eine schwarzgrüne Masse, die sich mit röthlichgelber Farbe in Wasser löst, und diese Flüssigkeit giebt mit Salpetersäure einen schwarzen Niederschlag.

Die Zersetzung der nicht zu sauren Lösung des Rutheniumsesquichlorids beim Erhitzen und die Abscheidung von schwarzem Sesquioxydhydrat, dann das Verhalten der Lösung gegen Schwefelwasserstoff und gegen salpetersaures Qnecksilberoxydul, Silberoxyd und Bleisalz, so wie die Reaction mit Rhodancyankalium, und die Behandlung des mit Salpeter und Kalihydrat geschmolzenen Ruthens mit Salpetersäure sind besonders geeignet, das Ruthenium, wenn seine Menge auch nur einige Milligramme beträgt, zu erkennen und es von anderen Metallen zu unterscheiden.

Ist das Ruthen mit anderen Platinmetallen gemengt, so zeigen

einzelne Reagentien oft wesentlich andere Erscheinungen, als bei reinem Ruthen; so zeigt sich z. B. die Reaction der reinen Alkalien verändert, die Reaction des salpetersauren Silberoxyds und Quecksilberoxyduls sind wesentlich modificirt; dagegen zeigen essigsaures Bleioxyd, Ferrocyankalium, Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium meistens das Ruthensalz auch bei Gegenwart anderer Platinmetalle durch ihre eigenthümlichen Reactionen deutlich an.

Das Ruthen enthält besonders oft geringe Mengen Osmium oder Iridium zurück; diese zu erkennen, dient hauptsächlich die Reaction mit Ammoniak. Wird die Lösung des Ruthensesquichlorids mit dem doppelten Volum Ammoniak vermischt, so wird das reine Ruthen fast vollständig gefällt, so dass die abfiltrirte Flüssigkeit farblos oder schwach gelblich erscheint; enthält die Lösung Osmium, so ist das Filtrat braun, es setzt beim Stehen etwas Oxyd ab, bleibt aber dennoch braun.

Enthält die Lösung des Ruthens Iridium, so zeigt sich, wenn man dieselbe mit einem Ueberschuss von Ammoniak 20 Minuten kocht, und dann 24 Stunden stehen lässt, die geklärte Flüssigkeit violett oder blau; bei reinem Ruthen würde sie farblos seyn.

Wurden gleiche Theile von Ruthen und einem anderen Platinmetall gemengt, so zeigten sich die Reactionen folgendermaassen.

1) Ruthenium mit Iridium (Kalium-Ruthensesquichlorid mit Kalium-Iridiumchlorid). Kali giebt zuerst einen schwarzen Niederschlag von Ruthen, der bei überschüssigem Alkali sich mit grüner Farbe löst; beim Erhitzen fällt das Ruthensesquioxyd mit dem Iridiumsesquioxyd; das Filtrat ist farblos, und nicht blau wie bei reinem oder fast reinem Iridiumsalz.

Ammoniak in geringer Menge entfärbt die gemischte Salzlösung zuerst, sie wird aber dann roth, und wenn viel Iridium vorhanden ist, zuletzt dunkelroth. Beim Erhitzen wird die rothe Flüssigkeit blau, und bleibt auch nach dem Kochen mit Salzsäure blau. Wird eine Lösung von reinem Ruthen oder reinem Iridium, jede für sich, mit Ammoniak und Salzsäure in gleicher Weise behandelt, so färbt sich jede der Flüssigkeiten braunroth, so dass die Reaction des Gemenges eine ganz eigenthümliche ist.

Schwefelammonium färbt die gemischte Salzlösung purpurroth; beim Erhitzen der Flüssigkeit fällt braunes Schwefelmetall nieder.

Salpetersaures Quecksilberoxydul fällt das Gemenge weder gelb, wie Iridium, noch roth wie Ruthen, sondern schmutzig weiss; nur wenn viel Iridium neben wenig Ruthen in der Lösung war, ist der Niederschlag gelb.

Salpetersaures Silberoxyd giebt einen braunen Niederschlag; nachdem derselbe sich abgesetzt hat, erscheint die darüber stehende Flüssigkeit roth. Essigsaures Bleioxyd giebt den dunkelrothen Niederschlag des Ruthens.

Rhodankalium bringt in der Mischung zuerst eine rothe, dann beim Erhitzen eine violette Färbung hervor wie beim Ruthen; nur wenn ein grosser Ueberschuss von Iridium vorhanden ist, zeigt sich diese Reaction nicht mehr.

2) Ruthenium und Osmium (Kalium-Ruthensesquichlorid mit Kalium-Osmiumchlorid). Kali färbt die Flüssigkeit grünlich, und giebt einen geringen Niederschlag, beim Erhitzen werden beide Metalle als schwarze Oxyde gefällt.

Ammoniak fällt zuerst etwas Ruthen, bei Ueberschuss des Reagens löst es sich mit olivengrüner Farbe, beim Erhitzen wird die Flüssigkeit braun und giebt einen schwachen Niederschlag von gelblich brauner Farbe.

Schwefelammonium fällt zuerst etwas Schwefelruthen; bei Ueberschuss des Schwefelammoniums wird die Flüssigkeit etwas heller, es entsteht aber kein Niederschlag; beim Erhitzen schlägt sich dann der kleinere Theil des Ruthens nieder.

Ferrocyankalium entfärbt zuerst die Flüssigkeit, und beim Erhitzen wird sie chromgrün.

Salpetersaures Quecksilberoxyd giebt einen schmutzig violetten Niederschlag.

Salpetersaures Silberoxyd giebt den olivengrünen Niederschlag des Osmiums; die abfiltrirte Flüssigkeit erscheint durch das gelöste Ruthen roth gefärbt.

Essigsaures Bleioxyd giebt einen rothen Niederschlag, dessen Farbe aber durch die Beimengung von Osmium schmutzig erscheint.

3) Ruthenium und Palladium (Kalium-Ruthensesquichlorid mit Palladiumchlorür). Kali giebt zuerst eine schwarze Trübung; bei überschüssigem Kali bildet sich eine olivengrüne Lösung, aus der beim Erhitzen die Oxyde vollständig niederfallen, so dass die Flüssigkeit farblos wird.

Ammoniak giebt einen dunkelgelben, dem unreinen Platinmetall ähnlichen Niederschlag, der sich in überschüssigem Ammoniak kaum löst. Werden die gemischten Metalllösungen sogleich mit einem grossen Ueberschuss von Ammoniak versetzt, so entsteht keine Fällung, und die Flüssigkeit ist gelb; bei längerem Stehen derselben scheidet sich dann ein gelblichbrauner Niederschlag in geringer Menge ab.

Rhodankalium färbt die Lösung roth wie Ruthen, beim Erhitzen wird die Flüssigkeit aber nicht violett, sondern sie trübt sich und wird schwarzbraun.

Cyanquecksilber fällt zuerst das Palladium, bei längerem Erhitzen wird der Niederschlag dunkelgrün, und das Filtat ist dann farblos.

Ferrocyankalium färbt die Flüssigkeit hellgrün; durch Erhitzen wird sie blaugrün, und zuletzt zu einer steifen Gallerte.

Salpetersaures Silberoxyd giebt einen sehr hellgelben Niederschlag, wobei die Flüssigkeit sich entfärbt; der Niederschlag löst sich fast vollständig in Ammoniak.

Essigsaures Blei giebt den rothen Ruthenniederschlag.

4) Ruthenium und Platin (Kalium-Ruthensesquichlorid mit Platinchlorid). Kali fällt aus der Lösung zuerst Kalium-Platinchlorid, wobei sich die Flüssigkeit durch abgeschiedenes Ruthensesquioxyd schwarz färbt; durch Erwärmen mit überschüssigem Kali löst sich der Niederschlag mit braunrother Farbe, bei längerem Kochen scheiden sich dann die Metalloxyde vollständig ab, und die Flüssigkeit wird farblos.

Ammoniak in geringer Menge zeigt die Reaction wie Kali; ein Ueberschuss von Ammoniak löst den Niederschlag wieder, und die Flüssigkeit erscheint dann gelblich; sie wird beim Erhitzen grünlich, ohne einen Niederschlag zu geben.

Rhodankalium bringt dieselbe rothe Färbung wie bei Ruthen hervor, die Flüssigkeit wird durch Erhitzen aber nicht violett.

Ferrocyankalium färbt die Lösung dunkler, durch Erhitzen wird sie chromgrün, später grünblau.

Ferridcyankalium bringt eine schmutzig olivengrüne Färbung hervor.

Salpetersaures Quecksilberoxydul giebt einen dunkelziegelrothen Niederschlag, wie bei Platin.

Salpetersaures Silberoxyd giebt einen schmutzig hellgrauen Niederschlag, die darüber stehende Flüssigkeit ist durch das Ruthen roth gefärbt.

Essigsaures Bleioxyd giebt den rothen Ruthenniederschlag.

5) Ruthenium und Rhodium, s. unter Rhodium, Bestimmung und Trennung ff.

Zur Bestimmung der Menge des Ruthens wird die Verbindung in lösliches Sesquichlorid verwandelt, und aus der Lösung durch Erhitzen derselben für sich, oder mit reinem oder kohlensaurem Alkali Sesquioxydhydrat gefällt; im letzteren Fall etnhält der Niederschlag etwas Alkali; welches ihm durch Waschen mit Wasser nicht entzogen werden kann. Das Oxydhydrat wird daher nach dem Trocknen in Wasserstoffgas geglüht, dann wieder ausgewaschen, wenn Alkali noch zugegen ist, und zuletzt nochmals getrocknet, aber in einer Atmosphäre von Wasserstoff, da es beim Erhitzen an der Luft sich oxydiren würde.

Ist das Ruthen zuerst in ruthensaures Kali umgewandelt, so darf es nicht mit Schwefelsäure gefällt werden, weil diese sich nicht vollständig aus dem Niederschlag auswaschen lässt, und sich dann bei der Reduction mit Wasserstoff Schwefelruthen bilden würde.

Zur quantitativen Abscheidung des Rutheniums aus dem Osmium-Iridium wird, nach Claus, dasselbe durch zweimaliges Schmelzen von 10 Grm. Metall mit 10 Grm. Kalihydrat und 20 Grm. Salpeter aufgeschlossen; die geschmolzene Masse wird in einer verschliessbaren Flasche mit kaltem destillirtem Wasser behandelt, wobei sich das Ruthen und Osmium theilweise lösen, ein Theil der genannten Oxyde bleibt gemengt mit den Oxyden der übrigen Platinmetalle in dem schwarzen Bodensatz. Aus der Lösung wie aus dem Bodensatz wird das Ruthen nun in der gleichen Weise abgeschieden, wie bei seiner Darstellung (s. oben S. 937).

In dem in Königswasser unlöslichen Theil der rohen Platinerze bestimmt Claus das Ruthen, indem er diese Rückstände, möglichst fein gepulvert und mit Kochsalz gemengt, in einem Strom von Chlorgas glüht und diese Operation nöthigenfalls mehrere Male wiederholt. Die durch Behandeln der Masse mit Wasser erhaltene Lösung wird durch Chlorgas oxydirt, dann nach dem Abdampfen mit einer concentrirten Lösung von Chlorammonium gefällt; der Niederschlag, welcher Platin, Iridium, Ruthenium und Osmium enthält, wird nach dem Abfiltriren mit einer verdünnten Salmiaklösung vollständig ausgewaschen; dem Rückstand wird durch kochendes Wasser das Ruthen und Osmium entzogen, und deren Lösung darauf mit einigen Tropfen Ammoniak versetzt, wodurch Osmium und Ruthen sich abscheiden, welche nach der früher angegebenen Weise durch Kochen mit Salpetersäure getrennt werden.

Diese Methoden zur quantitativen Analyse sind wohl nicht absolut genau, da schon das Aufschliessen der Platinmetalle schwierig vollstän-

dig erreicht wird, und da auch die Trennung der einzelnen Metalle bei dem so ähnlichen Verhalten derselben nicht ganz scharf ist. Bis jetzt sind keine andere Verfahrungsarten, die Menge des Ruthens zu bestimmen, bekannt. *Fe.*

Rutheniumchloride. Die Chloride des Rutheniums verhalten sich im Ganzen den Oxyden ähnlich, auch in der Zusammensetzung sind sie denselben entsprechend; die Verbindungen zeigen die Farben des Regenbogens: grün, blau, purpur- und kirschroth, violett und pomeranzengelb.

Ruthenchlorür: Ru Єl.

Durch Erhitzen des Metalls in Chlorgas bei schwacher Rothglühhitze bildet sich Rutheniumchlorür, doch nicht rein. Wird das pulverige Metall in einer Kugelröhre über der doppelten Weingeistlampe in einem Strom von Chlorgas erhitzt, so geht zuerst eine flüchtige Verbindung in gelben Dämpfen fort, hierbei zeigt das Metall weder im Ansehen noch im Volum eine merkbare Veränderung; bei weiterer Einwirkung des Chlors sublimirt etwas Sesquichlorid, das Metall schwärzt sich dann und ist nach einigen Stunden in eine schwarze krystallinische Masse von Rutheniumchlorür verwandelt. Um es vollständig in Chlorür zu verwandeln, ist eine länger dauernde Einwirkung des Chlors nöthig, und oft genügt eine einmalige selbst längere Behandlung nicht.

Das nach der angegebenen Weise dargestellte Ruthenchlorür ist eine schwarze, theilweise krystallinische Verbindung, unlöslich in Wasser, welches ihm nur eine Spur Sesquichlorid entzieht, wenn dieses vorhanden ist; selbst Kalilauge greift das Chlorür nicht merkbar an; wird es damit zur Trockne eingedampft und der Rückstand nach dem Abwaschen mit Wasser, mit Salzsäure behandelt, so löst sich wieder eine geringe Menge Ruthensesquichlorid auf.

Eine Auflösung von Ruthenchlorür, welche direct nicht darstellbar ist, wird wahrscheinlich indirect erhalten, durch Reduction des Ruthensesquichlorids; wird nämlich eine Lösung des letzteren mit Schwefelwasserstoff behandelt, so scheidet sich ein Schwefelmetall ab, welches wahrscheinlich mehr Schwefel enthält als das dem Sesquichlorid proportionale Ruthensulfid; zugleich bildet sich eine blaue Lösung, welche ausser Salzsäure, nach Claus' Ansicht, Ruthenchlorür enthält. Die Flüssigkeit kann mittelst Durchleiten von Luft von überschüssigem Schwefelwasserstoff befreit werden. Durch Abdampfen der blauen Lösung kann das feste Chlorür nicht dargestellt werden, indem es sich dabei zum Theil in basisches Salz, zum Theil in Sesquichlorid verwandelt; die trockene Masse ist grau und stellenweise blau. Alkalien fällen aus der blauen Lösung nicht Oxydul, sondern Sesquioxyd; dennoch könnte die Flüssigkeit Chlorür enthalten, denn auch das gelöste Iridiumchlorür zeigt eine ähnliche Zersetzung.

Ruthensesquichlorid: $Ru_2 Єl_3$.

Ruthensesquichlorür, Anderthalb-Chlorruthenium. Es bildet sich in geringer Menge neben dem Chlorür durch Einwirkung

von Chlor auf das Metall. Man stellt es dar, indem man das aus dem ruthensauren Kali durch Salzsäure gefällte Sesquioxyd in Salzsäure löst und die Lösung abdampft. Der Rückstand schmeckt herb zusammenziehend, wie Gerbsäure, hat aber dabei keinen metallischen Geschmack; er zerfliesst schnell an der Luft, in Wasser oder Weingeist löst er sich mit pomeranzengelber Farbe, aber unter theilweiser Zersetzung, wobei ein basisches Salz zurückbleibt.

Das trockene Ruthensesquichlorid wird beim Erhitzen für sich grün und blau, vielleicht in Folge von theilweiser Reduction. Eine verdünnte Lösung des Chlorids zersetzt sich bei längerem Stehen in einigen Tagen grösstentheils in Salzsäure und sich abscheidendes Sesquioxydhydrat; beim Erhitzen der Flüssigkeit geht diese Zersetzung schneller und vollständiger vor sich.

Das Ruthensesquichlorid bildet mit mehreren Metallchloriden Doppelsalze, welche sich direct darstellen lassen.

Ammonium-Ruthensesquichlorid, Anderthalb-Chlorruthenium-Salmiak: $2\,NH_4Cl + Ru_2Cl_3$. Dieses Doppelchlorid wird erhalten durch Abdampfen einer Lösung des Sesquioxyds in Salzsäure nach Zusatz von etwas Salmiak und Salpetersäure. Es bleibt alsdann als ein braunes Pulver zurück, von bitterem Geschmack, der Kaliumverbindung in allen seinen Eigenschaften ausserordentlich ähnlich. Es ist in kaltem Wasser sehr wenig löslich, in heissem Wasser etwas löslicher, krystallisirt aber schwierig wieder aus der Lösung, und nur wenn sie ganz concentrirt ist.

Kalium-Ruthensesquichlorid, Anderthalb-Chlorruthenium-Chlorkalium, $2\,KCl + Ru_2Cl_3$. Diese Verbindung ist von Claus dargestellt, indem er das unreine ruthensaure Kali mit Salzsäure eindampfte und die concentrirte Lösung mit Chlorkalium fällte. Der Niederschlag ist nach dem Trocknen ein braunes Krystallpulver mit einem Stich ins Violette; unter dem Mikroskop zeigt es sich aus kleinen pomeranzengelben Würfeln bestehend; nachdem Zerreiben ist es ein gelbbraunes Pulver; es schmeckt bitter, nicht metallisch; ist nur wenig in kaltem, etwas leichter in heissem Wasser löslich; das krystallisirte Salz ist in Weingeist von 80°C. unlöslich; aus wässeriger Lösung wird es aber durch Alkohol nicht vollständig gefällt. Wird die wässerige Lösung des Salzes mit einem in Weingeist löslichen Metallchlorid versetzt und abgedampft, so löst Alkohol aus dem Rückstand desto mehr Rutheniumsesquichlorid, je grösser die Menge des zugesetzten löslichen Metallchlorids war. In einer Lösung von Salmiak ist das Kalium-Doppelchlorid unlöslich; bei der Darstellung des letzteren kann daher das überschüssige Chlorkalium durch Auswaschen mit gelöstem Salmiak entfernt und der Salmiak zuletzt mit Alkohol ausgezogen werden.

In neutraler wässeriger Lösung zersetzt das Salz sich leicht, besonders beim Erhitzen, die Lösung färbt sich dunkel, und wird zuletzt undurchsichtig und schwarz, und es setzt sich ein dicker schwarzer Niederschlag, wahrscheinlich von basischem Salz, ab; dabei bleibt aber die Flüssigkeit noch trübe und dunkel gefärbt. Die Zersetzung ist durch die tiefe Färbung der Flüssigkeit selbst noch in sehr verdünnten Lösungen bemerkbar; wird 1 Thl. Salz in 4000 Thln. Wasser gelöst, so ist die Flüssigkeit im Anfang nur schwach gelblich gefärbt; beim Erhitzen färbt sie sich durch Zersetzung, und wird undurchsichtig und

schwarz wie Dinte; selbst wenn sie noch mit dem 7- bis 8fachen Gewicht Wasser verdünnt ist, wobei die Lösung auf 1 Thl. Metall mehr als 100000 Thle. Wasser enthält, verliert sie wenig an Intensität, die Farbe ist dann immer noch so dunkel, wie die der gewöhnlichen Dinte, nur ist sie mehr bräunlich.

Wenn die Lösung des Kalium-Ruthensesquichlorids in Wasser mit etwas Ammoniak versetzt wird, so entsteht ein schwarzer Niederschlag, der sich in Wasser zu einer kirschrothen Flüssigkeit löst, die beim Eindampfen mit wenig Salpetersäure die verschiedensten Farben zeigt; zuerst ist sie violett, dann blau, purpurroth, kirschroth, braun und zuletzt pomeranzengelb gefärbt.

Schweflige Säure wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nur wenig verändernd auf das Ruthen-Doppelchlorid ein; beim Erhitzen des Salzes mit einer Lösung von schwefligsaurem Kali entfärbt sich die Flüssigkeit und es findet eine theilweise Zersetzung statt, dabei scheidet sich ein Doppelsalz von schwefligsaurem Ruthenoxydul-Kali ($RuO.SO_2 + KO.SO_2$) als ein isabellgelber pulveriger Niederschlag in geringer Menge ab.

Barium- und Natrium-Ruthensesquichlorid sind jedenfalls nicht rein dargestellt. Wird gelöstes Chlorbarium oder Chlornatrium mit Ruthensesquichlorid versetzt und abgedampft, so bleiben halb krystallinische zerfliessliche Massen, die aber nur Gemenge von Ruthensesquichlorid mit dem zweiten Metallchlorid, und nicht Verbindungen zu seyn scheinen.

Ruthenchlorid: $RuCl_2$

ist im isolirten Zustande noch nicht dargestellt, und nur in Verbindung mit Chlorkalium bekannt.

Kalium-Ruthenchlorid, $KCl + RuCl_2$. Dieses Salz entsteht bei Einwirkung von Chlor auf Kalium-Ruthensesquichlorid in wässeriger Lösung; man stellt es dar durch Behandlung des letzteren Doppelchlorids mit Königswasser, oder mit Salzsäure und chlorsaurem Kali. Diese Methoden der Darstellung sind aber nicht vortheilhaft, im ersteren Fall ist die Umwandlung langsam und unvollständig, und beim Erhitzen mit Salzsäure und chlorsaurem Kali geht das Ruthenium grösstentheils mit den Wasserdämpfen als flüchtiges Chlorid fort. Eine zweckmässige Darstellungsmethode ist nicht bekannt. Claus erhielt das Salz einmal zufällig, als ruthensaures Kali mit etwas zu viel Salpetersäure gefällt war; das braune Filtrat mit etwas Salzsäure vermischt, gab beim Eindampfen zuerst Krystalle von Salpeter, beim weiteren Eindampfen der rothen Lauge krystallisirte dann das reine Doppelchlorid in rothen Krystallen, welche zuerst mit Salmiaklösung und dann mit Weingeist abgewaschen wurden.

Die rothen Krystalle des Ruthenium-Kaliumchlorids erscheinen unter dem Mikroskope als durchsichtige Säulen, die wahrscheinlich dem rhomboëdrischen System angehören. Das Salz löst sich leicht in Wasser, die Lösung ist rosenfarben mit einem Stich ins Violette, der Farbe nach von der Lösung des Natrium-Rhodiumchlorids nicht zu unterscheiden. Das Salz löst sich nur wenig in einer concentrirten Lösung von Salmiak, in Weingeist von 70° C. ist es unlöslich; die wässerige Lösung des Salzes wird aber durch Alkohol nicht vollständig gefällt.

Die Lösung des Doppelchlorids in Wasser giebt beim Abdampfen

für sich keine niedrigere Chlorverbindung; auf Zusatz von Alkali schlägt sich aus der Flüssigkeit erst beim Abdampfen ein gelbbraunes alkalihaltendes Oxyd nieder, welches nach dem Auswaschen und Trocknen beim Erhitzen plötzlich erglüht und dabei schwach verpufft. Schwefelwasserstoff fällt aus der Lösung des Kalium-Ruthenchlorids nach einiger Zeit einen kleinen Theil des Metalls, die Lösung bleibt aber roth, und wird auch bei längerer Einwirkung nicht blau.

Ruthenperchlorid. Dieses Chlorid ist noch nicht mit Sicherheit dargestellt; ob der bei Einwirkung von Chlor auf Ruthenmetall entstehende gelbe Dampf, oder ob die beim Erhitzen von Kalium-Ruthensesquichlorid mit chlorsaurem Kali und Salzsäure entstehende und mit den Wasserdämpfen sich verflüchtigende Verbindung ein solches höheres Chlorid sey, ist nicht näher untersucht. *Fe.*

Rutheniumcyanide. Die Verbindungen des Ruthens mit Cyan sind im isolirten Zustande noch nicht bekannt. Das Ruthencyanür giebt mit Cyankalium eine Verbindung, welche sich dem Ferrocyankalium analog verhält; eben so ist die Verbindung von Ruthencyanür mit Cyanwasserstoff der Ferrocyanwasserstoffsäure vollkommen analog (s. Rutheniocyanide). *Fe.*

Rutheniumoxyde. Das Ruthenium bildet vier Oxyde, von denen die niedrigsten mehr basischer, die höheren mehr saurer Natur sind. Die niedrigeren Oxyde entstehen beim Erhitzen des Metalls an der Luft; die höheren Oxyde lassen sich nicht auf diesem Wege darstellen. Die Verbindungen der Oxyde sind wenig bekannt.

Ruthenoxydul: RuO.

Beim Erhitzen von Ruthenmetall an der Luft, entsteht wohl Ruthenoxydul, aber es kann auf diese Weise nicht rein erhalten werden. Um das Oxydul rein darzustellen, wird ein Gemenge von Ruthenchlorid ($Ru\,Cl_2$) mit etwas mehr als einem Atom von kohlensaurem Natron in einem Strom von Kohlensäuregas geglüht; beim Auswaschen des Rückstandes mit Wasser bleibt Ruthenoxydul als ein metallglänzendes schwarzgraues Pulver zurück; es ist in Säure unlöslich; durch Wasserstoff wird es schon bei gewöhnlicher Temperatur reducirt.

Seine Salze lassen sich nicht direct darstellen, sie sind noch wenig bekannt.

Ruthensesquioxyd: Ru_2O_3.

Ruthensesquioxydul. Ruthenmetall nimmt, wenn es mittelst des Löthrohrs an der Luft erhitzt wird, rasch 0,18 seines Gewichts Sauerstoff auf, bei längerem Erhitzen absorbirt es noch langsam 0,05 Sauerstoff und bildet dann schwarzblaues Sesquioxyd; dieses nimmt beim anhaltenden Erhitzen noch etwas Sauerstoff auf, ohne sich aber vollständig in Oxyd zu verwandeln.

Das Ruthensesquioxyd ist von Fremy krystallisirt erhalten, indem er das Osmium-Iridium in einem Strom von reiner Luft in einem Rohr von Porcellan oder Platin zum Rothglühen erhitzte; die sich verflüchtigende Osmiumsäure reisst das für sich nicht flüchtige Ruthensesquioxyd mit fort, dieses setzt sich aber in dem kälteren Theil des Rohrs, der aus dem Ofen hervorragt, in Krystallen ab; besonders wenn

dieser Theil des Rohrs mit Porcellanstücken gefüllt ist, überziehen sich dieselben mit schönen Krystallen des Oxyds.

Das Ruthensesquioxydhydrat, $3 HO . Ru_2 O_3$, wird am besten dargestellt durch Erhitzen des Sesquichlorids in wässeriger Lösung für sich oder nach Zusatz von reinem oder kohlensaurem Alkali, im letzteren Fall hält das Hydrat beim Auswaschen hartnäckig einige Procente Alkali zurück. Auch beim Fällen des gelösten ruthensauren Kalis, am besten mit Salpetersäure, soll Sesquioxydhydrat niederfallen, wobei sich dann Sauerstoff abscheiden muss.

Das Ruthensesquioxydhydrat ist ein schwarzbraunes Pulver, welches beim Erhitzen plötzlich erglimmt; durch Wasserstoff wird es in der Kälte unvollkommen, in der Hitze vollständig reducirt. Es bildet mit Säuren die Ruthensesquioxydsalze, diese sind in Wasser mit pomeranzengelber Farbe löslich; Alkalien fällen aus ihren Lösungen schwarzes Sesquioxydhydrat, welches sich im überschüssigen Alkali nicht löst. Von diesen Salzen sind bis jetzt nur wenige dargestellt; sie geben wohl dieselben Reactionen wie das entsprechende Ruthensesquichlorid.

Ruthenoxyd: RuO_2.

Dieses Oxyd kann nicht durch Erhitzen des Metalls an der Luft erhalten werden, es wird aber durch Rösten des Ruthensulfids (RuS_2) dargestellt oder durch heftiges Glühen von schwefelsaurem Ruthenoxyd ($RuO_2 . 2 SO_3$). Es ist ein schwarzblaues ins Grünliche spielendes Pulver, wenn es aus dem Sulfid erhalten war; aus dem schwefelsauren Salz dargestellt, bildet es kleine metallglänzende Partikeln, welche von Grauem ins Grüne und Blaue schillern.

Das Ruthenoxydhydrat, $2 HO . RuO_2$, wird erhalten, wenn Ruthenchlorid-Chlorkalium, mit kohlensaurem Natron vermengt, eingedampft wird; beim Auswaschen der Masse bleibt das Hydrat als eine im feuchten Zustande gallertartige, gelblichbraune Masse zurück, im getrockneten Zustande hat es die Farbe des unreinen Rhodiumoxyds. Es enthält noch Alkali in nicht unbedeutender Menge; an der Luft erhitzt, verglimmt es mit lebhaftem Licht. Es löst sich in Säuren mit gelber Farbe, diese Lösungen werden beim Eindampfen roth; Alkalien fällen das Ruthenoxyd aus den Lösungen der Salze erst beim Eindampfen, der Niederschlag ist das gallertartige Oxydhydrat. Schwefelwasserstoff färbt die Salzlösungen nicht.

Ruthensäure: RuO_3.

Dieses Oxyd ist nicht für sich bekannt; es bildet sich beim Schmelzen von Ruthenium oder einer Ruthenverbindung mit überschüssigem Alkali und Salpeter; beim Zersetzen der geschmolzenen Masse mit Säuren, zerfällt die abgeschiedene Ruthensäure sogleich in Ruthenoxyd oder Sesquioxyd und Sauerstoff.

Ruthensaures Kali. Wenn Ruthenmetall oder ein Oxyd desselben mit Kalihydrat unter Zusatz von etwas Salpeter oder von chlorsaurem Kali geschmolzen wird, so giebt die erkaltete Masse mit Wasser eine schön gelbe Lösung, welche ruthensaures Kali enthält. Das Salz kann aus der Lösung nicht krystallisirt erhalten werden, weil es sich leicht zersetzt. Ward bei der Darstellung nicht zu viel Kali genommen, so ist die Lösung ziemlich neutral, und schmeckt herbe, stark zu-

sammenziehend, wie Gerbsäure. Bei Zusatz von Säuren wird das Salz zersetzt, es bildet sich ein schwarzer Niederschlag, der, nach Claus, Sesquioxydhydrat ist; dieses Hydrat enthält etwas von der zum Fällen verwendeten Säure, wenn diese im Ueberschuss genommen war, sonst enthält es Alkali; es löst sich in überschüssiger Salzsäure und bildet hier, nach Claus, Ruthensesquichlorid. Die Lösung von ruthensaurem Kali färbt organische Körper schwarz, indem sich auf denselben durch Zersetzung des Salzes und durch die Reduction der Säure Ruthensesquioxydhydrat abscheiden, welches sie dann mit einem schwarzen Ueberzug überzieht. *Fe.*

Rutheniumsesquijodid: Ru_2I_3. Die Lösung von Kalium-Ruthensesquichlorid giebt mit Jodkalium einen schwarzbraunen Niederschlag von Rutheniumsesquijodid. *Fe.*

Rutheniumsulfurete. Das Ruthenium bildet wahrscheinlich eine der Reihe der Oxyde oder der Chloride entsprechende Reihe von Sulfiden; die Darstellung dieser Verbindungen auf trocknem wie auf nassem Wege bietet besondere Schwierigkeiten, indem hier zugleich andere Zersetzungen eintreten, so dass es nicht leicht gelingt, reine Verbindungen zu erhalten.

Wird pulverförmiges metallisches Ruthenium mit Schwefel in einem Strom von Kohlensäure erhitzt, so destillirt der Schwefel ab, und der Rückstand ist fast nur reines Metall, höchstens hat sich eine geringe Menge Sulfid gebildet.

Wird die Lösung eines der Rutheniumchloride mit Schwefelwasserstoff gefällt, so enthält der Niederschlag mehr Schwefel, als das der angewandten Chlorverbindung proportionale Sulfid enthalten sollte; vielleicht ist hiebei etwas freier Schwefel dem Sulfid eingemengt.

Wird eine Lösung von Ruthensesquichlorid mit Schwefelwasserstoffgas nur kurze Zeit behandelt, und der Niederschlag nach dem Abfiltriren und Trocknen in einer Kugelröhre in einer Atmosphäre von Kohlensäure erhitzt, so zeigt sich ein plötzliches Erglühen mit schwacher Verpuffung, und es entweicht etwas Schwefel und Wasserdampf; der Rückstand hat die Zusammensetzung des Ruthensesquisulfids Ru_2S_3, es ist ein grauschwarzes metallisches Pulver.

Wird das gelöste Ruthensesquichlorid wenigstens eine Stunde lang mit Schwefelwasserstoff behandelt, so bildet sich ein gelblichbrauner Niederschlag, der Zusammensetzung nach Ruthensulfid, RuS_2.

Wenn die durch Behandeln von Ruthensesquichlorid mit etwas Schwefelwasserstoff erhaltene blaue Lösung mit Schwefelammonium gefällt wird, so soll der Niederschlag der Zusammensetzung Ru_2S_5 entsprechen.

Die Ruthensulfurete sind leicht oxydirbar; sie nehmen beim Trocknen an der Luft schnell Sauerstoff auf, und verwandeln sich nach und nach in schwefelsaure Salze. Beim Erhitzen der trockenen Verbindung verpuffen sie schwach mit Feuererscheinung unter Abgabe von Wasser; sie lösen sich leicht selbst in Salpetersäure von 1,22 specif. Gewicht; diese leichte Löslichkeit unterscheidet das Ruthen von den anderen Platinmetallen. Aus der Lösung der Sulfide in Salpetersäure fällt auf Zusatz von Barytsalz immer etwas schwefelsaures Ruthenoxyd mit nieder, welches sich dem schwefelsauren Baryt auch durch wiederholte Behandlung mit Säuren nicht ganz entziehen lässt. *Fe.*

Rutil (von *rutilus*, roth, wegen seiner rothen Farbe) heisst die eine Art der in trimorpher Beschaffenheit — als Rutil, Anatas (s. d.) und Brookit (s. d.) — im Mineralreiche auftretenden Titansäure, TiO_2. Nach den Untersuchungen von H. Rose, Damour u. A. ist die als Rutil vorkommende Titansäure stets durch etwas Eisenoxyd verunreinigt, dessen Quantität in den reineren Varietäten jedoch kaum mehr als 1,5 Proc. zu betragen pflegt. Eine grössere Menge Eisen, und zwar, nach H. Müller's Versuchen, ganz oder theilweise im Zustande des Oxyduls, tritt in einer Varietät des Rutils auf, die man wegen ihrer schwarzen Farbe Nigrin genannt hat. Das chemische Verhalten des Rutils ist wie das der geglühten Titansäure. Auch vor dem Löthrohre giebt er vollkommen die Reactionen dieser Säure, die eisenreiche Varietät die der eisenhaltigen Titansäure. Die Krystallform des Rutils ist tetragonal, doch in wesentlicher Abweichung von der des ebenfalls tetragonalen Anatases (der Brookit krystallisirt klinorhombisch). Von röthlichbrauner, hyacinthrother bis dunkelblutrother und cochenillerother, seltener von gelblichbrauner bis ockergelber Farbe. Auf den Modumer Kobaltgruben in Norwegen kommen Rutilkrystalle von fast stahlgrauer Farbe vor, die nach dem Glühen aber die gewöhnliche braunrothe Rutilfarbe und zugleich einen höheren Grad von Pelluciditât annehmen [1]).

Der Rutil besitzt metallischen Diamantglanz und ist durchscheinend bis undurchsichtig. Etwas härter als Orthoklas. Specif. Gewicht = 4,2 — 4,3. Er ist ein häufiger accessorischer Gemengtheil älterer krystallinischer Gebirgsarten. Von besonders ausgezeichneter Beschaffenheit findet er sich auf dem St. Gotthardt (hier oft in eigenthümlicher Verwachsung mit Eisenglanz, Eisenrose), der Saualpe in Kärnthen, im Pfitschthal in Tyrol, Binnenthal in Wallis, zu St. Yrieux bei Limoges, Tirschenreuth in Baiern (Nigrin), Arendal, Snarum (zum Theil in Krystallen von mehreren Zollen Länge), Modum, Krageröe und mehreren anderen Orten in Norwegen u. s. w. Bei Krummhennersdorf in der Freiberger Gegend kommen Krystalle und Krystall-Bruchstücke von Rutil im Alluvium in solcher Häufigkeit vor, dass man an eine technische Gewinnung derselben dachte und mehrere Centner davon ausgewaschen hat. Die Anwendung des Rutils beschränkt sich bis jetzt auf die Darstellung einer gelben Farbe zur Porcellanmalerei. *Th. S.*

Rutilin s. **Phlorizin.**

Rutin s. **Rutinsäure** von Weiss.

Rutinsäure I. hat Cahours die fette Säure genannt, welche durch Oxydation von Rautenöl mittelst Salpetersäure erhalten wird; sie ist wohl unzweifelhaft identisch mit Caprinsäure (s. d. Art. Caprinsäure, Supplement. S. 714 und d. Art. Rautenöl, diesen Band S. 810). *Fe.*

Rutinsäure II. oder Rutin von Weiss [2]). Eine gefärbte schwache Säure, welche in dem Kraut der Weinraute (*Ruta graveolens*) enthalten

---

[1]) Annal. der Physik, Bd. LXV, S. 295.

[2]) Literatur: Bornträger: Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LIII, S. 385; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXIV, S. 357; Pharm. Centralbl. 1845 S. 522. Rochleder u. Hlasiwetz: Sitzungsberichte der Wiener Acad. Bd. VII, S. 817; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXII, S. 197; Journ. für prakt. Chem. Bd. LVI,

ist, und theils mit den gelben Farbstoffen mancher Flechten, theils mit den Gerbsäuren Aehnlichkeit hat. Das Rutin ward 1842 zuerst von Weiss und fast gleichzeitig von Kümmel aus den Blättern der Weinraute dargestellt. Bornträger untersuchte es später genauer und nannte es Rutinsäure, wegen seiner Fähigkeit sich mit Basen zu verbinden; Rochleder und Hlasewitz erhielten dann aus den Kappern, den Blüthenknospen von *Capparis spinosa*, einen Körper, der die Zusammensetzung und alle wesentlichen Eigenschaften der Rutinsäure aus *Ruta graveolens* zeigt; und endlich fand Stein ein gleiches Product in den chinesischen Gelbbeeren, einem neuen gelben Farbematerial, welches über Hamburg angeblich aus China bezogen ist; auch dieser Körper stimmt im Wesentlichen mit der Rutinsäure überein, und an der Identität der Stoffe aus den angegebenen verschiedenen Pflanzen ist wohl nicht zu zweifeln, wenn auch in den Angaben von Bornträger, Rochleder und Hlasiwetz und von Stein sich einzelne Differenzen finden, die aber wohl von Unreinigkeiten herrühren können.

Die Rutinsäure zeigt in Hinsicht auf den Wassergehalt eine verschiedene Zusammensetzung, je nachdem sie aus verschiedenen Flüssigkeiten, vielleicht auch bei verschiedenen Temperaturen krystallisirt ward; nach Stein enthält die aus Wasser krystallisirte und an der Luft getrocknete Säure $C_{12}H_8O_8 + HO$; bei 100^0 getrocknet ist sie $C_{12}H_8O_8$, wie Bornträger zuerst gefunden und später Rochleder und Hlasiwetz bestätigt hatten. Lässt man das Rutin aus starker Essigsäure krystallisiren, so verliert es noch 1 Aeq. Wasser, und seine Zusammensetzung ist dann $C_{12}H_7O_7$ (Stein). In Verbindung mit Bleioxyd verliert die Säure endlich noch weiter Wasser, ihre Formel ist in dieser Verbindung $C_{12}H_6O_6$. Demnach wäre die trockene Säure als $2HO . C_{12}H_6O_6$ und die krystallisirte als $2HO . C_{12}H_6O_6 + HO$ zu bezeichnen. Die zwei Aequivalente bei Verbindung mit Bleioxyd sich ausscheidendes Wasser sind vielleicht nicht eigentlich basisches Wasser, weil sie nicht durch zwei Aequivalente Metalloxyd, sondern, wie es scheint, schon durch 1 Aeq. Base vertreten werden können; doch sind die Salze noch zu wenig bekannt, um dies bestimmt angeben zu können.

Auf die rationelle Zusammensetzung der Rutinsäure lässt sich nach den bisherigen Untersuchungen nicht wohl schliessen; das Verhalten beim Erhitzen (Caramelgeruch), so wie das Verhalten gegen alkalische Kupferoxydlösung nach vorhergegangener Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure, so wie manche Aehnlichkeit mit Gerbsäure führen zu der Vermuthung, dass diese Säure vielleicht auch eine gepaarte Verbindung von Zucker ist (Stein).

Die Rutinsäure scheint in den Kappern und in den Gelbbeeren in reichlicherer Menge enthalten zu seyn, als in dem Kraut von *Ruta graveolens*. Sie kann aus letzterem Material durch Ausziehen mittelst verdünnter wässeriger Essigsäure, oder mit wässerigem Ammoniak erhalten werden, oder durch Behandlung mit starkem Alkohol. Aus der ammoniakalischen Lösung wird sie durch Fällen mit Säure abgeschieden; der

---

S. 99; Pharm. Centralbl. 1852 S. 369; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1851 S. 561. Stein: Journ. f. prakt. Chem. Bd. LVIII, S. 399; Pharm. Centralbl. 1853 S. 197; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1853 S. 535. v. Kurrer: Polytech. Journ. v. Dingler CXXIX, S. 219; Pharm. Centralbl. 1853 S. 845.

alkoholische Auszug hinterlässt beim Abdampfen unreine Rutinsäure, welcher durch Behandeln mit Aether, Chlorophyll und andere Unreinigkeiten entzogen werden.

Die unreine Rutinsäure wird aus der Raute am einfachsten durch halbstündiges Auskochen des Krautes mit gewöhnlichem Essig erhalten; aus der abgepressten Flüssigkeit scheidet sich nach längerem Stehen (vollständig erst nach einigen Wochen) das Rutin ab, so dass durch Abdampfen der Mutterlauge daraus kaum noch etwas erhalten wird.

Zur Reinigung der unreinen Rutinsäure wird sie nach dem Trocknen mit Aether abgewaschen, der Chlorophyll und Wachs löst, während die reine Säure zurückbleibt, die dann in kochendem Alkohol gelöst und durch Abdampfen der Lösung und Abwaschen des dabei erhaltenen Rückstandes mit Wasser rein erhalten wird (Weiss).

Bornträger reinigt die unreine Säure, indem er sie in einem Gemenge von 4 Thln. Essigsäure und 16 Thln. Wasser in der Siedhitze löst; aus der filtrirten Lösung scheidet sich bei längerem Stehen fast alle Säure aus, so dass beim Abdampfen der Mutterlauge nur wenig mehr erhalten wird. Die krystallinische Säure wird in Alkohol gelöst und mit Thierkohle behandelt; das Filtrat wird nach Zusatz von etwas Wasser abgedampft und bleibt dann zur Abscheidung der Säure einige Zeit stehen.

Um die Rutinsäure aus den eingemachten Kappern darzustellen, werden diese mit kaltem Wasser kurze Zeit eingeweicht, und dann etwas abgewaschen, um Essig und Kochsalz zu entfernen. Die abgewaschene Masse wird ein oder zweimal mit Wasser ausgekocht und die abgepresste Flüssigkeit einige Tage an einem kühlen Ort stehen gelassen. Es scheidet sich hier die Rutinsäure unrein aber fast vollständig in gelben voluminösen Flocken ab, so dass die braune Mutterlauge beim Abdampfen kaum noch etwas Säure giebt. Die unreine flockige Säure wird abfiltrirt, und das Filter mit Inhalt nach dem Abwaschen am besten feucht auf Fliesspapier gelegt, bis die Säure hinreichend abgetrocknet ist; sie lässt sich dann leicht und ohne allen Verlust in zusammenhängenden Blättchen vom Filter nehmen. Sie wird in kochendem Alkohol gelöst, und das Filtrat wird, nachdem es mit $^1/_4$ seines Volums Wasser gemengt ist, eingedampft; die Flüssigkeit erstarrt dann beim Erkalten zu einem Brei von krystallinischer Säure, die zwischen Papier abgepresst wird. Zu vollständiger Reinigung kann die Säure noch einige Male aus kochendem Wasser umkrystallisirt werden (Rochleder und Hlasiwetz).

Das als »chinesische Gelbbeeren« uneigentlich bezeichnete gelbe Farbmaterial, welches nach von Martius auch unter dem Namen Waifa vorkommen soll, und wahrscheinlich identisch ist mit dem von v. Kurrer als »Natalkörner« bezeichneten Farbmaterial, zeigt sich als eine Mischung holziger Theile, Bruchstücke von Stengeln und Blüthenstielen, mit unaufgeschlossenen Blüthenknospen, die von einer strauchartigen Pflanze aus der Familie der *Papilionaceen* herzustammen scheinen; nach von Martius besteht es aus den unentwickelten Blüthenknospen von *Sophora japonica*.

Um den Farbstoff aus diesen sogenannten Gelbbeeren auszuziehen, wird die Substanz mit heissem Alkohol oder einfacher mit kochendem Wasser ausgezogen; die abgepresste Lösung erstarrt nach dem Abdampfen beim Erkalten zu einem Krystallbrei von unreiner Säure; diese

wird etwas abgewaschen und dann aus siedendem Wasser umkrystallisirt; die abgeschiedenen Krystalle werden mit kaltem Wasser abgewaschen, so lange dieses noch gefärbt abfliesst, und der Rückstand nochmals aus siedendem Wasser umkrystallisirt.

Die Rutinsäure ist ein krystallinisches blassgelbes Pulver, welches einen Stich ins Grünliche zeigt; nach Rochleder krystallisirt es aus Wasser in kleinen, fast weissen Nadeln, die nur einen Stich von Schwefelgelb zeigen, aus Alkohol krystallisirt es in grösseren Nadeln von blass schwefelgelber Farbe. Bei starker Vergrösserung erscheinen die Krystalle als vierseitige lang zugespitzte Prismen.

Die reine Säure ist ohne Geruch und Geschmack. Sie löst sich nur wenig in kaltem Wasser, und selbst in heissem Wasser löst sie sich erst bei längerem Kochen in merkbarer Menge. Ueber das Verhalten der heissgesättigten wässerigen Lösung sind die Angaben der Chemiker sehr abweichend; nach Bornträger scheidet sich aus der heiss gesättigten Lösung der Rutinsäure in Wasser beim Erkalten nichts ab, und selbst nachdem $^5/_6$ des Wassers durch Abdampfen entfernt war, krystallisirte die Säure erst nach mehrtägigem Stehen. Nach Rochleder und nach Stein dagegen scheidet sich die Rutinsäure aus der heiss gesättigten Lösung beim Erkalten fast vollständig ab. 1000 Thle. [1]) Wasser lösen beim Kochen etwa 7,5 Thle. Rutinsäure, und beim Erkalten scheiden sich etwa $^9/_{10}$ der Säure wieder krystallinisch ab; nach 48stündigem Stehen in auf 13000 Thln. der Lösung kaum noch 1 Thl. Säure enthalten (Stein). Alkohol löst die Rutinsäure etwas leichter als Wasser, 80procentiger löst mehr als schwächerer oder stärkerer Weingeist; 1 Thl. Säure löst sich beim Schütteln in der Kälte in etwa 110 Thln. Alkohol von 80 Procent, aber erst in nahe 600 Thln. Alkohol von 96 Procent; 1 Thl. Säure löst sich in nahe 30 Thln. kochendem 80procentigem, und in 58 Thln. kochendem 96procentigem Weingeist; beim Erkalten der kochend gesättigten Lösung in 80pro-

---

[1]) In der Abhandlung von Stein (Journ. für prakt. Chem. Bd. LVIII, S. 402 u. 403) finden sich in den Zahlen über die Löslichkeit nothwendig verschiedene Druckfehler.

Es heisst dort:

„3,806 einer kochend gesättigten wässerigen Lösung hinterliessen 0,028 Substanz = 0,74 Proc.“

„9,23 derselben Lösung nach vollständigem Erkalten hinterliessen 0,007 Rückstand = 0,75 Proc.“

(Hier sind wohl die Zahlen 9,23 und 0,007 recht, dann muss es 0,075 (nicht 0,75 Proc. heissen; sonst wäre auch die Säure im kalten und heissen Wasser gleich löslich, was der vorhergehenden bestimmten Angabe und der Art der Reinigung, durch Umkrystalliiren aus kochendem Wasser, widerspricht.)

Weiter heisst es:

„3,034 kochend gesättigte Lösung in 80procentigem Weingeist hinterliesssn 0,003 = 3,4 Proc.“

(Wenn die beiden ersten Zahlen richtig sind, so enthielte die Lösung nur 0,09 Proc.; hier soll der Rückstand wohl seyn statt 0,003 = 1,003 oder 1,030 d. i. = 3,3 oder 3,4 Proc.)

S. 403 steht:

„5,265 einer kochend gesättigten Lösung in Alkohol (von 96 Proc.) hinterliessen 0,09 = 0,179 Proc.“

(Sind die beiden ersten Zahlen richtig, so muss es heissen 1,79 Proc.; oder sonst müsste der Rückstand nur 0,009 betragen haben; nach der Löslichkeit der Rutinsäure in Alkohol von 80 Proc. ist wohl die erstere Annahme, dass 1,79 Proc. Rutinsäure gelöst seyen, die richtigere.)

Hiernach sind die oben angegebenen Löslichkeitsverhältnisse angenommen.

centigem Weingeist krystallisirt etwa 1/4 der gelösten Säure heraus; 3/4 bleiben gelöst; erst beim Verdampfen des Alkohols, besonders nach Zusatz von Wasser, krystallisirt die Säure vollständiger heraus. Die wässerige wie die weingeistige Lösung der Rutinsäure röthet Lackmus. In Aether ist sie selbst in der Siedhitze kaum löslich. Sie löst sich in verdünnter Essigsäure leichter als in Wasser; aus der heiss gesättigten Lösung scheidet sich beim Erkalten ein Theil der Säure in voluminösen Flocken ab; beim Verdampfen der Essigsäure krystallisirt das Rutin in blumenkohlartig zusammengelagerten Prismen.

Auch in der wässerigen Lösung von Alaun oder von zinnsaurem Natron löst sich die Rutinsäure auf und leichter als in reinem Wasser; die mit Alaun versetzte, kochend gesättigte wässerige Lösung der Säure wird beim Erkalten kleisterartig dick.

Die Rutinsäure färbt sich beim schwachen Erhitzen dunkler, sie schmilzt, ohne Wasser zu verlieren, bei 180°; die geschmolzene Substanz ist, wenn sie vorsichtig erhitzt war, dünnflüssig und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse; rasch geschmolzen ist sie braun und dickflüssig, und bildet nach dem Erkalten ein sprödes durchsichtiges Harz.

Auf 220° erhitzt, wird die Säure zersetzt und es bildet sich ein öliges, beim Erkalten dickflüssiges Destillat, aus dem sich beim Erkalten zuweilen gelbliche Körner abscheiden. Bei 243° wird die Säure verkohlt. Auf dem Platinblech erhitzt, schmilzt sie unter Verbreitung eines Caramelgeruchs, und bei stärkerem Erhitzen entzündet sie sich.

Die Rutinsäure färbt sich bei Einwirkung von mässig concentrirten Mineralsäuren citrongelb, und giebt beim Erwärmen damit eine citrongelbe Lösung, aus welcher sich beim Erkalten citrongelbe Flocken, aus mikroskopischen Krystallen bestehend, abscheiden. Wird die saure Flüssigkeit mit Wasser gemischt, so wird sie wieder blassgelb, die citrongelben Flocken lösen sich beim Erwärmen auf, und beim Erkalten scheidet sich dann gewöhnliche schwach gelblich gefärbte Rutinsäure aus. Die bei Einwirkung von Mineralsäuren entstehende dunkelere Färbung der Säure beruht vielleicht darauf, dass derselben Wasser entzogen wird. Auch die organischen Säuren bringen eine dunkelere Färbung der Rutinsäure hervor, doch weniger stark als die Mineralsäuren, und hier hat Stein nachgewiesen, dass aus Essigsäure die Verbindung $C_{12}\,H_7\,O_7$ krystallisirt.

Concentrirte Mineralsäuren wirken zersetzend auf Rutinsäure ein. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich in der Kälte ohne Entwickelung von schwefliger Säure. Die Lösung ist zuerst braungelb, später wird sie braunroth; auf Zusatz von Wasser scheidet sich, wenn die Lösung nur etwa 1 Stunde stand, ein olivengrüner, nach längerem Stehen ein violetter Niederschlag; dieser letztere Körper enthält keinen Schwefel; die von dem Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit giebt, nach dem Fällen der Schwefelsäure mittelst kohlensaurem Baryt, beim Abdampfen Krystalle, welche sich in Wasser leicht lösen. Beim Erwärmen der Lösung in concentrirter Schwefelsäure zeigt sich der Geruch nach Ameisensäure, später bildet sich schweflige Säure.

Salpetersäure färbt die Rutinsäure in der Kälte zuerst goldgelb, die Farbe wird bald schmutzig braungelb und röthlichbraun. Durch Erhitzen mit Salpetersäure bildet sich Trinitrophenylsäure und etwas Oxalsäure (Stein). Nach der unwahrscheinlichen Angabe von Weiss

sollte selbst kochende Salpetersäure nicht verändernd auf Rutin einwirken.

Chlor fällt die Rutinsäure aus ihrer wässerigen Lösung. Jod wirkt nicht verändernd auf sie ein. — Salzsäuregas wird von dem trockenen Rutin absorbirt.

Der Sauerstoff der Luft scheint die freie Rutinsäure nicht zu verändern; bei Gegenwart von Alkalien, Kali, Ammoniak, Baryt u. s. w., absorbirt die gelöste Säure rasch Sauerstoff, die Lösung färbt sich dunkel, besonders stark beim Erwärmen, und es bildet sich zuletzt eine braune huminartige Substanz. Die feuchte Säure färbt sich auch an ammoniakhaltender Luft gelb. Die in Aetznatronlauge gelöste Rutinsäure reducirt, mit gelöstem Kupfersalz versetzt, dieses erst nach längerem Kochen und in geringer Menge; wird das Rutin zuerst mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, so reducirt es Kupferoxyd leichter und in grösserer Menge.

Die wässerige Lösung der Rutinsäure wird auch durch Zusatz mancher Salze dunkler gelb gefärbt, so wirken namentlich Zinnchlorid, Chlorbarium, Zinnchlorür und Alaun. Eisenchlorid und schwefelsaures Eisenoxydul bewirken eine gelblich grüne Färbung. Ob die Farbenveränderung Folge einer Verbindung oder einer anfangenden Zersetzung ist, ward nicht ermittelt. Chlornatrium, Salmiak, schwefelsaures Natron und schwefelsaure Magnesia verändern die Farbe der Rutinsäure nicht. Die wässerige Lösung der Säure reducirt die Lösungen von salpetersaurem Silberoxyd und Goldchlorid in der Kälte langsam, beim Erhitzen rascher.

Von rutinsauren Salzen ist Weniges bekannt; sie lassen sich nicht wohl krystallisirt erhalten und zeigen meist wechselnde Zusammensetzung. Die Säure löst sich leicht in wässerigen, reinen oder kohlensauren Alkalien, so wie in Kalk- oder Barytwasser, die Lösung ist (nach Bornträger) rothgelb, (nach Rochleder und Hlasiwetz) gelb wie einfach chromsaures Kali, oder (nach Stein) schön goldgelb; sie färbt sich an der Luft dunkler. Die Lösung in Ammoniak hinterlässt beim Abdampfen reine Säure, frei von Ammoniak.

Die Lösungen der Säure in Alkali geben mit vielen Metallsalzen Niederschläge, deren Zusammensetzung wenig constant ist; eine alkoholische Lösung von Rutinsäure wird durch Baryt- oder Kalkwasser gelb oder röthlichgelb (Stein), durch in Weingeist gelöstes Chlorcalcium dunkelgrün (?) gefällt (Bornträger); Kupferoxydsalze geben grünliche Niederschläge von wechselnder Farbe und Zusammensetzung. Bis jetzt sind nur die Bleisalze untersucht; rutinsaures Blei wird durch Fällen einer alkoholischen Lösung der Säure mit einer alkoholischen Lösung von neutralem essigsaurem Bleioxyd erhalten; je nachdem hiebei die Rutinsäure oder das Bleisalz in Ueberschuss genommen wird, entstehen Niederschläge von mehr röthlicher oder rein gelber Farbe und von verschiedener Zusammensetzung. Wird die Lösung der Rutinsäure mit einer hinreichenden Menge von essigsaurem Bleioxyd versetzt, so bildet sich ein im feuchten Zustande chromgelber, nach dem Trocknen bräunlichrother Niederschlag, der wechselnde Zusammensetzung zeigt und wohl ein Gemenge verschiedener Salze ist. Wird dieser chromgelbe Niederschlag mit gelöster Rutinsäure oder mit Essigsäure behandelt, oder fällt man die Rutinsäure mit nicht zu viel essigsaurem Bleioxyd unvollständig aus, so bildet sich ein orangefarbenes Salz, dessen

Zusammensetzung $= 2\,PbO\,.\,C_{36}H_{22}O_{22}$ ist, d. i. vielleicht $2\,PbO\,.\,3\,C_{12}H_7O_7 + HO$ oder $(2\,PbO\,.\,C_{12}H_6O_6) + 2\,C_{12}H_8O_8$ (Stein).

Rochleder und Hlasiwetz erhielten auch durch Fällen von Rutinsäure mit essigsaurem Bleioxyd in weingeistiger Lösung ein Salz $= 3\,PbO\,.\,C_{36}H_{22}O_{22}$ oder $3\,(PbO\,.\,C_{12}H_7O_7) + HO$; nach Stein vielleicht $(2\,PbO\,.\,C_{12}H_6O_6) + C_{12}H_8O_8$. Der orangefarbene von Bornträger untersuchte Niederschlag enthielt $PbO\,.\,C_{12}H_6O_6$; Stein hält es für möglich, dass die rationelle Formel dieses Salzes $= (2\,PbO + C_{12}H_6O_6) + C_{12}H_8O_8$ sey; d. h. dass in allen diesen Niederschlägen wechselnde Mengen von neutralem Salz $(2\,PbO\,.\,C_{12}H_6O_6)$ mit Rutinsäure verbunden seyen [1]).

Die Rutinsäure, unter Zusatz von Alaun in Wasser gelöst, färbt die ungebeizte wie die mit Alaun gebeizte Thierwolle schön schwefelgelb. Stein hat mit der unreinen Rutinsäure, wie sie in einer Abkochung der sogenannten chinesischen Gelbbeeren enthalten ist, v. Kurrer mit dem Absud der wahrscheinlich identischen Natalkörner Färbversuche angestellt. Mit Alaun gebeizte Zeuge in einer Abkochung von 1 Gelbbeeren mit $^1/_{16}$ Alaun ausgefärbt, werden citrongelb mit einem schwach grünlichen Stich; durch Waschen mit erwärmtem verdünntem Ammoniak erhält die Farbe einen Stich ins Rothe und wird dadurch feuriger; heisses Seifenwasser macht die Farbe orange, aber giebt ihr zugleich einen bräunlichen unreinen Ton; auch reines Alkali bräunt sie; Essigsäure macht den bräunlichen Ton verschwinden. Die Farbe wird durch Chlor und schweflige Säure, aber auch schon durch das Sonnenlicht zerstört.

v. Kurrer giebt an, dass zum Unifärben baumwollener Gewebe die Natalkörner der wohlfeileren Quercitronrinde nachstehen, dass dagegen in der Uniseidenfärberei dieser Farbstoff mit essigsaurer Thonerde und Zinnchlorid eine schöne, dem Waugelb ähnliche Farbe giebt, welche an Luft und Licht dauerhafter ist als Quercitrongelb. *Fe.*

Rutylchlorür nennt Cahours die flüchtige Flüssigkeit, welche sich bei Einwirkung von Phosphorperchlorid auf Caprinsäure (Rutinsäure nach Cahours) bildet; ihre Zusammensetzung ist $C_{20}H_{19}O_2Cl$; sie ist also wasserfreie Chlorcaprinsäure, und beim Zersetzen mit Alkali bildet sich auch Chlorkalium und caprinsaures (rutinsaures) Alkali. *Fe.*

---

[1]) Nachdem Obiges gedruckt war, veröffentlichte Hlasiwetz (Annal. der Chem. u. Pharm Bd. XCVI, S. 121) eine Abhandlung, in welcher er die Behauptung ausspricht, dass die Rutinsäure mit dem Quercitrin (s. d. Art.) durchaus identisch ist; die Rutinsäure giebt wie das Quercitrin bei der Zersetzung 44,5 Proc. Zucker; und die Formel des Rutins ist daher $C_{36}H_{19}O_{21}$. Die von Stein für das durch Krystallisation aus Essigsäure erhaltene Rutin (berechnet von Stein zu $C_{12}H_7O_7$) gefundene procentische Zusammensetzung (Kohlenstoff 53,7; Wasserstoff 4,9) entspricht vollkommen der Formel $C_{36}H_{19}O_{21}$ (Kohlenstoff 53,6: Wasserstoff 4,7). Die aus Wasser krystallisirte trockene Rutinsäure $(C_{12}H_8O_8)$ entspricht dann der Formel $C_{36}H_{22}O_{24}$. Diese Säure enthält die Elemente von Quercetin $(C_{24}H_9O_{11})$, Traubenzucker $(C_{12}H_{12}O_{12})$ und Wasser (HO). Das von Rochleder und Hlasiwetz untersuchte Bleisalz der Rutinsäure ist dann $3\,PbO\,.\,C_{36}H_{19}O_{21} + HO$.

Alphabetisches Register

zum

sechsten Bande des Handwörterbuchs der reinen und angewandten Chemie.

Anhang.

Q.

Verzeichniss der Herren Verfasser

der

Artikel im sechsten Bande des Handwörterbuchs der Chemie.

Professor Dr. Bolley in Zürich	bezeichnet:	*B—y.*
Dr. Conrad Bromeis in Marburg	»	*C. Br*
Professor Dr. von Fehling in Stuttgart	»	*Fe.*
Dr. Chr. Grimm in Marburg	»	*Gr.*
Professor Dr. H. Kolbe in Marburg	»	*H. K.*
Dr. Alex. Müller in Chemnitz	»	*Ml.*
Professor Dr. Th. Scheerer in Freiberg	»	*Th. S.*
Dr. Valentiner in Breslau	»	*V—r.*
Professor Dr. Varrentrapp in Braunschweig	»	*V.*
Apotheker Weppen in Markoldendorf	»	*Wp.*
Professor Dr. Zamminer in Giessen	»	*Z.*

